JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 91.

LEIPZIG, 1915.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt

des einundneunzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes, zweites und drittes Heft.

(8. Januar 1915.)

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

133. Theodor Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren. XXIX. Abhandlung. Hydrazid und Azid der Adipinsäure, Pimelinsäure und trans-Hexahydroterephtalsäure 1

134. Theodor Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren. XXX. Abhandlung. Bildung von Hydrazihydraziden und Hydraziaziden dreibasischer Säuren 39

Mitteilungen aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

A. Gutbier und F. Krauss: Chlorosalze des Rutheniums 103

L. Vanino und A. Schinner: Über Selenaldehyde . . . 116

Jahresbericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1915 128

301825

Viertes und fünftes Heft.

(28. Januar 1915.)

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

135. P. Jannasch und T. Seidel: Über die Bestimmung und Trennung des Arsens durch einfaches Kochen seiner salzsauren Lösung bei Gegenwart von Hydrazinsalzen und Kaliumbromid 133

F. Mauthner: Die Synthese des Glucometaoxycumarins und der Glucoprotocatechusäure 174

F. Mauthner: Die Synthese der Depside der Gentisinsäure 179

Edm. Waldmann: Zur Kenntnis des 2,4-Dinitrophenylglycins 190

B. Linke: Über die Einwirkung von 1,2,4-Chlordinitrobenzol auf p- und m-Aminobenzoesäure 202

Sechstes Heft.

(20. Februar 1915.)

G. Reddelien: Über Additionsprodukte der Salpetersäure und der Pikrinsäure an ungesättigte organische Verbindungen. Mit einem Anhang: Über die Konstitution des Benzols 213

Hartwig Franzen und Alfred Henglein: Über die Bromierung von Anilin 245

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CVII. R. Frh. von Walther: Orthoameisensäureester als Alkylierungsmittel 258

Siebentes und achtes Heft.

(15. April 1915.)

Hartwig Franzen und Ludwig Hauck: Über Formaldehydsalze 261

Wilhelm Pollak: Zur Kenntnis der Nitrotolylglycine . . 285

Seite

O. Hinsberg: Über β-Naphtolsulfid und Isosulfid. (II. Abhandlung.) 307

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

M. Busch und Wilh. Dietz: Zur Kenntnis des Methenyldiphenylhydrazidins (Phenyliminophenylhydrazinmethan) 325

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CVIII. R. Frh. von Walther: Über Gewinnung von Pikraten des Alkylpyridoniums und analoger Basen 329

CIX. R. Frh. von Walther: Zur Wasserlöslichkeit des Glases 332

Neuntes, zehntes und elftes Heft.

(4. Juni 1915.)

Berthold Rassow und Hermann Gruber: Über p-Cyan- und p-Carboxylbittermandelölgrün 341

Erik Hägglund: Zur Frage der Bildung von Alkohol aus Holz 358

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CX. R. Frh. von Walther und W. Zipper: Beiträge zur Kenntnis des Parachlor- und Parabrommetakresols. I 364

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

136. Theodor Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren. XXXI. Abhandlung. Hydrazide und Azide der Oxalsäure von Karl Hochschwender 415

W. Siegmund und W. Suida: Die Ölhärtung ohne Überdruck unter Verwendung von Nickel und seinen Verbindungen als Katalysatoren 442

Seite

Moritz Kohn: Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn R. von Walther „Über Gewinnung von Pikraten des Alkylpyridoniums und analoger Basen 468

Zwölftes Heft.

(16. Juni 1915.)

E. Erdmann: Die Reduktionskatalyse ungesättigter Fette und Fettsäuren durch Nickeloxyde 469

Hugo Ditz: Über die Ursache der mitunter beobachteten Rotfärbung des Schwefelsäureaufschlusses von Thomasmehlen 507

Berichtigung 520

Geschlossen am 8. Januar 1915.

1915. No. 1, 2 u. 3.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

Chemical Lib.
GENERAL LIBRARY
MAY 18 1915
UNIV. OF MICH.

NEUE FOLGE. BAND 91.

ERSTES, ZWEITES UND DRITTES HEFT.

LEIPZIG, 1915.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24,—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande ℳ 1,50, nach dem Auslande ℳ 2,50.

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

128. Theodor Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren. XXIX. Abhandlung. Hydrazid und Azid der Adipinsäure, Pimelinsäure und trans-Hexahydroterephtalsäure 1

124. Theodor Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren. XXX. Abhandlung. Bildung von Hydrazidhydraziden und Hydrazinsalzen organischer Säuren 39

Mitteilungen aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

A. Gutbier und F. Krauss: Chlorosalze des Ruthenions 106

L. Vanino und A. Schinner: Über Selenaldehyde 116

Jahresbericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1915 126

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Geheimrat Prof. Dr. Ernst von Meyer, Dresden, Leningstr. 6.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

133. Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Theodor Curtius.

XXIX. Abhandlung.[1])

Hydrazid und Azid der Adipinsäure, Pimelinsäure und trans-Hexahydroterephtalsäure.

Daß gleich den einbasischen auch zweibasische Säuren über das Hydrazid und Azid in die entsprechenden um zwei Kohlenstoffatome ärmeren Diaminbasen übergeführt werden können, habe ich zuerst im Jahre 1895 an der Bernsteinsäure gezeigt. Diese lieferte so Äthylendiamin[2]):

$$HO_2C.CH_2.CH_2.CO_2H \longrightarrow NH_2.CH_2.CH_2.NH_2.$$

In analoger Weise wurden von Clemm und mir[3]) aus Glutarsäure 1,3-Diaminopropan oder Trimethylendiamin

$$HO_2C.[CH_2]_3.CO_2H \longrightarrow NH_2.[CH_2]_3.NH_2$$

und aus Korksäure 1,6-Diaminohexan oder Hexamethylendiamin

$$HO_2C.[CH_2]_6.CO_2H \longrightarrow NH_2.[CH_2]_6.NH_2,$$

sowie von Steller[4]) aus Sebacinsäure 1,8-Diaminooctan oder Octamethylendiamin dargestellt:

$$HO_2C.[CH_2]_8.CO_2H \longrightarrow NH_2.[CH_2]_8.NH_2.$$

---

[1]) I—XXVIII. Abhandlung, dies. Journ. [2] 50—89 (1894—1914).
[2]) Dies. Journ. [2] 52, 222 (1895).
[3]) Ber. 29, 1166 (1896); dies. Journ [2] 62, 189 (1900).
[4]) Dies. Journ. [2] 62, 212 (1900).

Inzwischen wurden auch die wegen ihres häufigen Auftretens bei Fäulnisprozessen besonders bemerkenswerten Diamine obiger Reihe mit vier und fünf Kohlenstoffatomen auf gleichem Wege im hiesigen Institute gewonnen. Herr Darmstaedter erhielt so aus der Adipinsäure das Tetramethylendiamin oder Putrescin

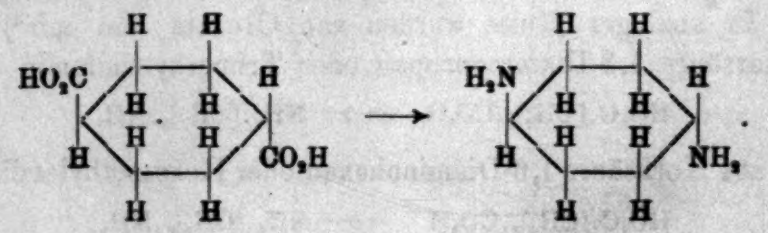
$$HO_2C.[CH_2]_4.CO_2H \longrightarrow NH_2.[CH_2]_4.NH_2$$

und Herr Pringsheim aus der Pimelinsäure das Pentamethylendiamin oder Cadaverin

$$HO_2C.[CH_2]_5.CO_2H \longrightarrow NH_2.[CH_2]_5.NH_2.$$

Nachdem in neuerer Zeit von anderer Seite für mehrere bisher nur schwer zugängliche Paraffindicarbonsäuren bequeme Darstellungsmethoden gefunden wurden, dürfte die Azidmethode bei ihrem glatten und eindeutigen Verlauf auch für die praktische Gewinnung aliphatischer Diamine von Bedeutung sein.

Im Anschluß an die Untersuchungen von Davidis[1]) über die Hydrazide und Azide der drei Phtalsäuren habe ich endlich Herrn Stangassinger veranlaßt, auch ein Diamin der hydroaromatischen Reihe mittels der Azidreaktion aus der entsprechenden Dicarbonsäure darzustellen; aus trans-Hexahydroterephtalsäure wurde so leicht trans-1,4-Diaminohexahydrobenzol erhalten, welch letzteres seither in reinem Zustande überhaupt noch nicht bekannt war:



Über diese drei Untersuchungen der Herren Darmstaedter, Pringsheim und Stangassinger wird im folgenden näher berichtet.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 54, 66 (1896).

I. Hydrazid und Azid der Adipinsäure.

[Nach Versuchen von Ernst Darmstaedter.[1])]

Adipinsäure-dihydrazid,

$NH_2.NH.CO.[CH_2]_4.CO.NH.NH_2$.

Die heutige bequemste Darstellung der Adipinsäure durch katalytische Reduktion des Phenols nach Sabatier-Senderens und Kochen des so entstehenden Gemisches von Cyclohexanol und Cyclohexanon mit Salpetersäure[2]) war zur Zeit der Ausführung nachstehender Arbeit noch nicht bekannt. Von älteren Verfahren wurden versucht:

1. Oxydation der Sebacinsäure.[3]) 20 g Sebacinsäure (F. P. 133°), die nach Witt[4]) aus Ricinusöl dargestellt war, wurden in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Kolben mit einem Überschuß von konzentrierter Salpetersäure zum Sieden erhitzt. Nach 10stündigem Kochen wurde eine Probe herausgenommen und auf die Hälfte eingedampft. Nach einiger Zeit bildeten sich blättrige Krystalle, die, abfiltriert und mit etwas Wasser ausgewaschen, bei 133° glatt schmolzen. Die Substanz war reine, unveränderte Sebacinsäure. Dasselbe Ergebnis wurde nach 20- und selbst nach 50stündigem Erhitzen erhalten. Auch bei ebenso langem Kochen mit rauchender Salpetersäure am Rückflußkühler, sowie nach 10stündigem Erhitzen im Einschlußrohr auf 100° wurde stets nur Sebacinsäure wiedergewonnen. Auch ein Zusatz von etwas Kaliumchlorat zu der rauchenden Salpetersäure hatte keine Wirkung. Es scheint somit, daß Sebacinsäure von Salpetersäure überhaupt nicht angegriffen wird. Zu dem gleichen Ergebnis ist auch Ince[5]) gelangt.

---

[1]) Ernst Darmstaedter, „Über das Hydrazid der n-Tetramethylendicarbonsäure (Adipinsäure)". Inaug.-Dissert. Heidelberg 1902. Druck von K. Rössler.

[2]) Hollemann, van der Laan und Slijper, Rec. trav. chim. 24, 19 (1905).

[3]) Arppe, Z. f. Chem. 1865, S. 300.

[4]) Ber. 7, 220 (1874).

[5]) Journ. Chem. Soc. 67, 155 (1895).

2. Oxydation von Petroläther.[1]) 100 g Petroläther wurden 50 Stunden lang mit 500 g konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) im Schliffkolben am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt und alsdann die Hauptmenge der Salpetersäure und unveränderter Petroläther abgedampft. Nach dem Erkalten krystallisierten große Blätter aus, die bei 95° schmolzen und zum größten Teil aus Glutarsäure bestanden. In Benzol löste sich die Hauptmenge der Substanz auf. Der Rückstand wurde aus Wasser umkrystallisiert und schmolz bei 149°. Dieser Rückstand war Adipinsäure. Es wurden so aus 100 g Petroläther nur 3 g Adipinsäure und etwa 7 g Glutarsäure erhalten. Eine geeignete russische Naphta war leider nicht zu beschaffen. Ebenso scheiterte ein Versuch, die Oxydation in größerem Maßstabe vorzunehmen, daran, daß zwei große Gefäße mit Ligroin und Salpetersäure beim Erwärmen mit außerordentlicher Heftigkeit explodierten.

3. Erhitzen von β-Jodpropionsäure mit Silber.[2]) 100 g β-Jodpropionsäure gaben 16 g reine Adipinsäure, entsprechend 44% der Theorie.

Der zuerst von Arppe[3]) kurz erwähnte Diäthylester der Adipinsäure wird am besten durch 4stündiges Kochen der Adipinsäure mit der 4fachen Menge 5prozent. absolut-alkoholischer Schwefelsäure dargestellt. Der reine Ester bildet eine wasserhelle, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck bei 245° siedet. 50 g Säure lieferten so 60 g Ester, entsprechend 87% der Theorie. Bei der Darstellung des Esters durch Sättigen der absolut-alkoholischen Lösung der Säure mit trockenem Salzsäuregas wurde dagegen eine Ausbeute von nur 43% erhalten.

Zur Überführung des Esters in Adipinsäuredihydrazid werden 4 Mol. Hydrazinhydrat in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt und 1 Mol. Adipinsäurediäthylester langsam in kleinen Portionen derart zugesetzt, daß man immer erst dann eine weitere Menge Ester hinzufügt, wenn die frühere Portion sich völlig mit dem

[1]) Markownikow, Ann. Chem. 302, 34 (1898); Aschan, Ber. 32, 1771 (1899).

[2]) J. Wislicenus, Ann. Chem. 149, 221 (1868).

[3]) Z. f. Chem. 1865, S. 302.

Hydrazinhydrat vermischt hat. Die homogene Flüssigkeit wird schließlich noch so lange erhitzt, bis schon in der Wärme Krystallbildung eintritt. Beim Abkühlen erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer festen, krystallinischen Masse. Diese wird zerkleinert, abgesaugt und mit etwas Alkohol und Äther gewaschen. Das Filtrat wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade von dem Waschäther befreit, mit etwas Hydrazinhydrat versetzt und von neuem am Rückflußkühler einige Zeit erwärmt. Durch zweimalige Wiederholung dieser Operation erhält man weitere, kleinere Mengen Hydrazid. Ausbeute: 90% der Theorie.

Adipinsäuredihydrazid krystallisiert aus Wasser oder verdünntem Alkohol in schönen, glänzenden Blättern, die bei 171° schmelzen. In Wasser, verdünntem Alkohol und Eisessig ist es ziemlich leicht löslich, schwerer in absolutem Alkohol; in Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin ist es unlöslich. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch. Fehlingsche Lösung sowie ammoniakalische Silberlösung werden von dem Hydrazid schon in der Kälte sehr rasch reduziert. Konz. Salzsäure spaltet beim Kochen Hydrazin ab.

0,1543 g gaben 0,2826 g CO_2 und 0,1148 g H_2O.
0,2316 g gaben 65 ccm N bei 16° und 749 mm.

Berechnet für $C_6H_{14}O_2N_4$ (174):		Gefunden:
C	41,38	41,10 %
H	8,05	8,26 „
N	32,18	32,24 „ .

Salzsaures Adipinsäuredihydrazid. Scheidet sich beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolutalkoholische Lösung des Hydrazids unter Eiskühlung als dicker, weißer Niederschlag ab. Dieser wird abgesaugt, mit trockenem Äther gewaschen und durch längeres Stehen im Exsiccator über Kali von überschüssiger Salzsäure befreit. Man erhält so das Salz als weißes Pulver, das in Wasser außerordentlich leicht löslich ist, sehr schwer dagegen in absolutem Alkohol und unlöslich in trockenem Äther, Benzol und Ligroin. Es schmilzt über 275° unter Zersetzung.

0,1130 g gaben 22,4 ccm N bei 19° und 765 mm.
0,1751 g gaben 0,1998 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{14}O_2N_4$, 2HCl (247):		Gefunden:
N	22,67	22,94 %
Cl	28,74	28,23 „ .

Dibenzal-adipinsäure-dihydrazid,
$C_6H_5.CH:N.NH.CO.[CH_2]_4.CO.NH.N:CH.C_6H_5$.

Wird durch Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids (1 Mol.) mit Benzaldehyd (2 Mol.) als weißer Niederschlag erhalten und bildet, aus heißem Eisessig umkrystallisiert, mikroskopische Nädelchen, die bei 215—216° schmelzen.

I. 0,1405 g gaben 0,3546 g CO_2 und 0,0780 g H_2O.
0,1914 g gaben 26 ccm N bei 14° und 756 mm.
II. 0,1810 g gaben 24,5 ccm N bei 18° und 745 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2N_4$ (350):	Gefunden: I.	II.
C	68,57	68,83	— %
H	6,29	6,17	— „
N	16,00	15,90	15,68 „ .

Silbersalz. Die Benzalverbindung wird in absolutem Alkohol gelöst und mit wenig Natriumalkoholat versetzt. Die filtrierte Lösung gibt auf Zusatz von alkoholischer Silbernitratlösung einen dicken, weißen Niederschlag, der abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Das Salz färbt sich beim Erwärmen dunkel, ebenso nach längerer Zeit am Lichte. Verpufft bei raschem Erhitzen auf dem Spatel. Schmilzt unter Zersetzung bei 175—176°.

0,1272 g gaben nach dem Glühen 0,0490 g Ag.

Berechnet für $C_{20}H_{20}O_2N_4Ag_2$ (564):	Gefunden:
Ag 38,30	38,52 % .

Di-o-oxybenzal-adipinsäure-dihydrazid,
$HO.C_6H_4.CH:N.NH.CO.[CH_2]_4.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$.

Entsteht analog der Benzalverbindung beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Salicylaldehyd als weißer Niederschlag. Ziemlich leicht löslich in warmem Eisessig. Schmilzt über 275°.

0,1754 g gaben 22,5 ccm N bei 15° und 748 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4N_4$ (382):	Gefunden:
N 14,66	14,78 % .

Dicinnamyliden-adipinsäure-dihydrazid,
$C_6H_5.CH:CH.CH:N.NH.CO.[CH_2]_4.CO.NH.N:CH.CH:CH.C_6H_5$.

Wird durch Schütteln der wäßrigen Hydrazidlösung mit Zimmtaldehyd als gelblicher Niederschlag erhalten und bildet,

aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert, ein weißes Pulver vom F. P. 231—232°.

I. 0,2143 g gaben 26,2 ccm N bei 15° und 750 mm.
II. 0,0980 g gaben 11,2 ccm N bei 12° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{26}O_2N_4$ (402):	Gefunden: I.	II.
N	13,93	14,13	13,99 %.

Diaceton-adipinsäure-dihydrazid,

$(CH_3)_2C:N.NH.CO.[CH_2]_4.CO.NH.N:C(CH_3)_2$.

Bleibt nach einstündigem Kochen der Lösung des Hydrazids in Aceton beim Verdunsten des überschüssigen Acetons als weißes Pulver zurück; es ist sofort rein. F. P. 174°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol.

0,2123 g gaben 41,0 ccm N bei 12° und 736 mm.

	Berechnet für $C_{12}H_{22}O_2N_4$ (254):	Gefunden:
N	22,05	22,19 %.

Diacetessigester-adipinsäure-dihydrazid,

$C_2H_5O_2C.CH_2.C(CH_3):N.NH.CO.[CH_2]_4.CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$.

Adipinsäuredihydrazid löst sich in der Wärme leicht in Acetessigester. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Acetessigesters im Exsiccator und Auswaschen des Rückstandes mit wenig trockenem Äther hinterbleibt das Kondensationsprodukt als weißes Pulver in ganz reiner Form. Spielend löslich in Wasser und Alkohol, etwas weniger leicht in trockenem Äther und Benzol. F. P. 125°. Schon bei kurzem, gelindem Erwärmen der wäßrigen oder alkoholischen Lösung wird Acetessigester abgespalten.

0,1496 g gaben 17,7 ccm N bei 7° und 755 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{30}O_6N_4$ (398):	Gefunden:
N	14,07	14,26 %.

Dibenzoyl-adipinsäure-dihydrazid,

$C_6H_5.CO.NH.NH.CO.[CH_2]_4.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$.

Die wäßrige Lösung des Hydrazids wird unter Zusatz von Natronlauge mit Benzoylchlorid geschüttelt. Nach kurzer Zeit

scheidet sich die Verbindung als weißer Niederschlag ab. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhält man mikroskopische Nädelchen, welche in Wasser schwer, in Alkohol, Eisessig und Benzol leichter löslich sind. F. P. 240°.

I. 0,1874 g gaben 23,6 ccm N bei 15° und 744 mm.
II. 0,1632 g gaben 20,7 ccm N bei 14° und 752 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{22}O_4N_4$ (382):	Gefunden: I.	II.
N	14,66	14,43	14,76 %.

Sekundäres Adipinsäure-hydrazid,

$$\begin{matrix} CO.[CH_2]_4.CO \\ NH\text{———}NH \end{matrix}.$$

5 g primäres Dihydrazid werden in wasserfreiem Alkohol bis zur Lösung erwärmt. Beim Hinzufügen von festem Jod bildet sich nach kurzer Zeit ein flockiger Niederschlag, worauf man noch so lange Jod hinzusetzt, bis sich die Fällung nicht mehr vermehrt. Der Niederschlag besteht aus einem Gemenge von sekundärem Hydrazid und jodwasserstoffsaurem Hydrazin. Zur Beseitigung des letzteren wird entweder zu der Flüssigkeit viel Wasser hinzugegeben, wobei sich das jodwasserstoffsaure Hydrazin leicht löst, oder der Niederschlag wird direkt abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das ungelöst bleibende sekundäre Hydrazid wird durch Waschen mit Alkohol und Äther weiter gereinigt. Es bildet danach ein weißes Pulver, das über 300° schmilzt. Nur in heißem Eisessig ist es etwas löslich; beim Abkühlen scheidet es sich daraus wieder als weißes Pulver aus.

0,0824 g gaben 13,8 ccm N bei 12° und 756 mm.

	Berechnet für $C_6H_{10}O_2N_2$ (142):	Gefunden:
N	19,72	19,77 %.

Bei dem Versuch der Umwandlung des primären in das sekundäre Hydrazid mittels Jod in wäßrig-alkoholischer Lösung wurde infolge Verseifung nur Adipinsäure vom F. P. 149° erhalten.

Adipinsäure-diazid, $N_3.CO.[CH_2]_4.CO.N_3$.

20 g Adipinsäuredihydrazid werden in wenig Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge, nämlich 16 g

Natriumnitrit, versetzt. Unter sehr guter Kühlung wird dann so lange langsam verdünnte Salzsäure zugegeben, bis keine weitere Trübung mehr erfolgt. Schüttelt man dabei vorsichtig um, so setzt sich das Azid als Öl rasch auf dem Boden des Gefäßes ab und die darüber stehende Flüssigkeit bleibt so klar, daß jede weitere Trübung leicht wahrgenommen wird. Das Azid wird nunmehr mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abblasen des Äthers hinterbleibt dann das Azid als gelbliches Öl von stechendem Geruch. Man kann bei der Darstellung des Azids die Flüssigkeit auch von vornherein mit ungefähr der doppelten Menge Äther überschichten und alsdann tropfenweise verdünnte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzufügen. Gute Kühlung ist auch hierbei erforderlich, da andernfalls starke Gasentwicklung eintritt und nur sehr wenig Azid erhalten wird. An Stelle des freien Hydrazids läßt sich endlich auch dessen salzsaures Salz verwenden; man fügt zu einer gut gekühlten Lösung des letzteren langsam die wäßrige Lösung von 2 Mol. Natriumnitrit. Die Ausbeute ist nach beiden Verfahren gleich.

Adipinsäurediazid erstarrt bei -1^0 zu einer weißen, krystallinischen Masse. Bringt man es auf dem Platinspatel in die Flamme, so explodiert es mit heftigem Knall, ebenso, wenn es mit Wasser erhitzt wird. In Alkohol und Äther ist es leicht löslich. Das Azid kann wegen seiner Zersetzlichkeit nicht analysiert werden.

Zur Bestimmung der Ausbeute wurden 2,5 g Hydrazid sorgfältig in Azid und dieses alsdann nach dem Folgenden durch Einwirkung von Anilin in Adipinsäuredianilid übergeführt. Es wurden dabei erhalten: 2,6 g Anilid, entsprechend 1,72 g Azid, d. h. 61,1% der Theorie.

Adipinsäure-dianilid, $C_6H_5.NH.CO.[CH_2]_4.CO.NH.C_6H_5$.
(Aus Adipinsäure-diazid.)

Scheidet sich aus der ätherischen Lösung des Azids auf Zusatz von Anilin nach längerem Stehen als weißer Niederschlag aus, indem gleichzeitig Stickstoffwasserstoff frei wird. Zur völligen Umsetzung sind bei gewöhnlicher Temperatur ein bis zwei Tage erforderlich. Durch Erwärmen wird die Reaktion sehr beschleunigt. Durch Umkrystallisieren aus Anilin

erhält man die Verbindung in glänzenden Blättchen vom F. P. 234°.

I. 0,0934 g gaben 0,2504 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.
0,2550 g gaben 21,7 ccm N bei 15° und 738 mm.
II. 0,1142 g gaben 9,3 ccm N bei 14° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_2N_2$ (296):	Gefunden: I.	II.
C	72,97	73,11	— %
H	6,76	6,61	— „
N	9,46	9,67	9,88 „ .

Adipinsäuredianilid wurde inzwischen auf anderem Wege, aus Adipinsäure und Anilin, von Balbiano[1]) und Boedtker[2]) dargestellt, ersterer gibt den F. P. 233°, letzterer den korrigierten F. P. 240° an.

Adipinsäure-di-p-toluidid,
$CH_3.C_6H_4.NH.CO.[CH_2]_4.CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

Wird durch kurzes, gelindes Erwärmen der ätherischen Lösung des Azids mit p-Toluidin als dicker, weißer Niederschlag erhalten. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig. Krystallisiert aus letzterem in mikroskopischen Nädelchen vom F. P. 216°.

0,1204 g gaben 9 ccm N bei 12° und 748 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_2N_2$ (324):	Gefunden:
N 8,64	8,73 % .

Tetramethylen-dicarbaminsäureäthylester,
$C_2H_5O_2C.NH.[CH_2]_4.NH.CO_2C_2H_5$.

Zu einer getrockneten ätherischen Azidlösung, die sich in einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Erlenmeyerkolben befindet, wird absoluter Alkohol zugesetzt. Durch ein auf den Rückflußkühler aufgesetztes, nach unten gebogenes Glasrohr wird der Äther langsam abdestilliert. Die so erhaltene alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade weiter erwärmt bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols erstarrt der Rest der Lösung zu einer weißen wachsartigen Masse. Diese

[1]) Gazz. chim. 32, I, 446 (1902).
[2]) Ber. 39, 2765 (1906).

löst sich in Ligroin völlig ohne Rückstand und krystallisiert daraus in schönen, langen, feinen Nadeln, die nach dem Trocknen sich zu einer schneeweißen, watteähnlichen, leichten Masse zusammenballen. F. P. 85—86°. Die Verbindung ist ganz unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin.

Aus 10 g Hydrazid wurden 7 g Urethan erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 52%.

0,0878 g gaben 0,1659 g CO_2 und 0,0688 g H_2O.
0,1352 g gaben 14,1 ccm N bei 14° und 738 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_4N_2$ (232):		Gefunden:
C	51,72	51,53 %
H	8,62	8,71 „
N	12,07	11,91 „ .

Es wurde bei dieser Reaktion immer reines Urethan erhalten. Auch bei Anwendung einer wäßrig-alkoholischen Lösung entstand kein Harnstoff-Urethan,

$$C_2H_5O_2C.NH.[CH_2]_4.NH.CO.NH.[CH_2]_4.NH.CO_2C_2H_5,$$

wie solches Curtius und Clemm[1]) bei der Zersetzung des Korksäureazids beobachtet haben.

Bei dem Versuche, durch vorsichtiges Erwärmen der ätherischen Azidlösung mit Wasser Tetramethylenharnstoff darzustellen, trat in demselben Augenblick, als aller Äther abdestilliert war, heftige Explosion ein, durch die der Kolben zerschmettert wurde.[2])

Salzsaures Tetramethylen-diamin (Putrescin), $HCl, NH_2.[CH_2]_4.NH_2, HCl$. (Aus Adipinsäure-diazid.)

5 g Tetramethylendicarbaminsäureäthylester werden mit konzentrierter Salzsäure am Rückflußkühler 2 Stunden lang erwärmt. Nach starkem Eindampfen der Lösung scheidet sich salzsaures Tetramethylendiamin in langen Nadeln aus. Durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser oder verdünntem Alkohol erhält man das Salz in farblosen Nadeln, die sich bei langsamer Krystallisation zu Blättern aneinanderlagern und in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht löslich sind. Ist bei 275° noch nicht geschmolzen.

[1]) Dies. Journ. [2] 62, 191 (1900).
[2]) Vgl. dazu dies. Journ. [2] 87, 528 (1913).

Aus 10 g Hydrazid wurden 4 g salzsaures Putrescin erhalten, entsprechend 43% der Theorie.

0,2235 g gaben 0,2456 g CO_2 und 0,1719 g H_2O.
0,1623 g gaben 24,8 ccm N bei 14° und 740 mm.
0,1302 g gaben 0,2328 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_{14}N_2Cl_2$ (161):		Gefunden:
C	29,81	29,97 %
H	8,70	8,55 „
N	17,39	17,50 „
Cl	44,10	44,23 „ .

Zum Vergleich wurde weiter das Platinsalz dargestellt, da dieses von Negri[1]) krystallographisch beschrieben wurde. Von den beiden von Negri untersuchten Präparaten war das eine aus Äthylencyanid nach Ladenburg[2]), das andere nach Ciamician und Zanetti[3]) aus Pyrrol dargestellt.

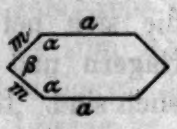
Salzsaures Putrescin wurde in wenig Wasser gelöst. Auf Zusatz von Platinchloridlösung fiel sofort ein orangegelber, krystallinischer Niederschlag aus. Aus heißem Wasser wurde das Doppelsalz in mikroskopischen, gut ausgebildeten, gelben Blättchen erhalten, welche bei 230° anfingen sich dunkel zu färben und bei 275° noch nicht geschmolzen waren.

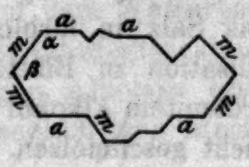
0,0534 g gaben nach dem Glühen 0,0209 g Pt.

Berechnet für $C_4H_{14}N_2Cl_2, PtCl_4$ (498):		Gefunden:
Pt	39,13	39,14 % .

Herr Professor Dr. Salomon hatte die Freundlichkeit, die krystallographischen Elemente des aus Adipinsäurediazid dargestellten Platinsalzes auf optischem Wege festzustellen und mit den von Negri erhaltenen Resultaten zu vergleichen und teilt darüber folgendes mit:

„Die mir zur Untersuchung übergebene Substanz stimmt zweifellos überein mit der von Negri beschriebenen. Die Krystalle sind flache, meist sechsseitige Täfelchen (Abbildung 1), die oft übereinander geschoben erscheinen (Abbildung 2).

1) 

2) 

[1]) Ber. 22, 1971 (1889).
[2]) Ber. 19, 780 (1886).
[3]) Ber. 22, 1970 (1889).

Die von Negri angegebenen Winkel $\alpha = a:m$ wurden gemessen an einem Krystall, bei fünf Messungen desselben Winkels, zu 121° genau, statt 120° 52′ bzw. 120° 40′. Winkel $\beta = m:m$, an demselben Krystall gemessen, ergab, wegen zu kurzer Kanten weniger genau 117° 15′, statt 118° bzw. 118° 48′. Auch die Lage der Auslöschungsrichtungen im Verhältnis zu den Winkeln stimmt überein. Ebenso wurde auch an diesem Präparate sehr schwacher Pleochroismus (zwischen hellerem und dunklerem Weingelb) beobachtet.

Außerdem wurden an dem Präparate neu die folgenden Eigenschaften festgestellt. Die Doppelbrechung ist so gering, daß an den freilich ziemlich dünnen Täfelchen nur grau, graublau und gelb der ersten Ordnung als Interferenzfarben beobachtet wurden. Die negative spitze Bisectrix tritt anscheinend genau senkrecht auf der Tafelfläche aus.

Der Winkel der optischen Axe ist klein. Die Ebene der optischen Axe geht parallel der Kante *a* bei Negri.“

Aus dem salzsauren Putrescin wurde endlich durch Erwärmen mit Kali die freie Base dargestellt. Diese entsprach in ihren Eigenschaften völlig den älteren Angaben der Literatur.

Adipinyl-diglycin,

$$HO_2C.CH_2.NH.CO.[CH_2]_4.CO.NH.CH_2.CO_2H.$$

Das aus 20 g Adipinsäuredihydrazid frisch bereitete und durch Abkühlen zum Erstarren gebrachte Azid wird abfiltriert und in eine möglichst konzentrierte wäßrige, mit Natronlauge alkalisch gemachte Lösung von 15 g Glykokoll nach und nach unter Schütteln eingetragen. Die Flüssigkeit muß deutlich alkalisch bleiben. Wenn alles Azid in Lösung gegangen ist, säuert man mit Salzsäure an und kühlt unter Reiben mit einem Glasstabe stark ab. Nach einiger Zeit scheidet sich ein weißer Niederschlag aus, worauf man noch so lange Salzsäure zusetzt, bis keine weitere Trübung mehr erfolgt. Die Substanz wird abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat enthält große Mengen von Stickstoffwasserstoff. Aus heißem Wasser krystallisiert Adipinyldiglycin in schönen Prismen, die denen der Hippursäure ähnlich sind und bei 190° schmelzen. Unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff,

schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem Wasser und Alkohol, sowie in Eisessig.

Die Verbindung hat die Eigenschaften einer zweibasischen Säure: Sie rötet blaues Lakmuspapier stark und löst sich in Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung. Sie gibt mit unterchlorigsaurem Kali und Phenol eine tiefblaue Lösung wie Acetursäure.[1])

0,1786 g gaben 0,3033 g CO_2 und 0,0975 g H_2O.
0,2728 g gaben 25,4 ccm N bei 13° und 756 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O_6N_2$ (260):		Gefunden:
C	46,15	46,31 %
H	6,15	6,07 „
N	10,77	10,95 „ .

Bei der Bestimmung des Molekulargewichts durch Erniedrigung des Gefrierpunktes der Lösung in Eisessig wurden folgende Zahlen erhalten:

I.	0,1104 g	gaben in	33,339 g	Eisessig	0,1°	Erniedrigung.
II.	0,2408 g	„	„	„	„	0,215°	„
III.	0,3520 g	„	„	„	„	0,32°	„

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_6N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.
m	260	129,1	131,0	128,7
$\frac{m}{2}$	130			

Es wurde demnach die Hälfte des erwarteten Molekulargewichts gefunden. Versuche, zum Vergleiche das Molekulargewicht der Hippursäure durch Gefrierpunktserniedrigung ebenfalls in Eisessig zu bestimmen, scheiterten an der sehr geringen Löslichkeit der Säure in diesem Mittel.

Ammoniumsalz. Bleibt beim Verdunsten der Lösung von Adipinyldiglycin in Ammoniak im Exsiccator über Schwefelsäure als krystallinische, weiße Kruste zurück. Das Salz ist in Wasser und verdünntem Alkohol spielend löslich und schmilzt unter Zersetzung bei 205°. Schon bei gelindem Erwärmen der wäßrigen Lösung wird Ammoniak teilweise, bei längerem Kochen vollständig abgespalten.

0,1306 g gaben 21,6 ccm N bei 17° und 762 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{22}O_6N_4$ (294):		Gefunden:
N	19,05	19,25 % .

[1]) Curtius, Ber. 17, 1668 (1884).

Silbersalz. Scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat zu der wäßrigen Lösung obigen Ammoniumsalzes sofort als dicker, weißer Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Silbersalz färbt sich bei 220° dunkel und schmilzt gegen 227° unter Zersetzung.

I. 0,1168 g gaben nach dem Glühen 0,0530 g Ag.
II. 0,1570 g gaben nach dem Glühen 0,0714 g Ag.

	Berechnet für $C_{10}H_{14}O_6N_2Ag_2$ (474):	Gefunden: I.	II.
Ag	45,57	45,38	45,48 %.

Äthylester. Durch Erwärmen mit alkoholischen Säuren wird Adipinyldiglycin gespalten. Der Ester wurde darum durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz dargestellt.

2 g Silbersalz werden mit einem Überschuß von Jodäthyl am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Schon in der Kälte beginnt die Bildung von gelbem Jodsilber. Nach einstündigem gelindem Erwärmen ist die Reaktion beendigt. Die Masse wird mit absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibt der Ester zunächst als dickes, gelbes Öl zurück und erstarrt dann nach einiger Zeit zu einer hellgelben Masse, welche gegen 60° schmilzt. Löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Äther und Benzol.

Amid. Durch Einwirkung von konz. Ammoniak auf den Ester wurde eine farblose, krystallinische Substanz erhalten, welche in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich war und gegen 132° schmolz. Dieser Körper, welcher sehr wahrscheinlich das neutrale Amid des Adipinyldiglycins darstellt, wurde noch nicht näher untersucht.

Hippursäure aus Benzazid und Glykokoll.

Statt in wäßrig-alkoholischer Lösung[1]) läßt sich die Reaktion auch mit dem festen Azid in genau gleicher Weise wie obige Darstellung des Adipinyldiglycins ausführen. Bei sorgfältigem Arbeiten erhält man so sofort reine, von Benzoësäure freie Hippursäure.

[1]) Curtius, dies. Journ. [2] 89, 497 (1914).

II. Hydrazid und Azid der Pimelinsäure.

[Nach Versuchen von Hans Pringsheim.[1])]

Pimelinsäure-dihydrazid, $NH_2.NH.CO.[CH_2]_5.CO.NH.NH_2$.

Die erforderliche Pimelinsäure wurde nach dem Verfahren von Einhorn und Lumsden[2]) aus Salicylsäure durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol dargestellt. Nach beendigter Reduktion wurde in die heiße Lösung in raschem Strahl die doppelte Menge Wasser eingegossen, die vom Amylalkohol getrennte alkalische wäßrige Flüssigkeit zur Entfernung des gelösten Amylalkohols eingedampft und mit konzentrierter Salzsäure angesäuert; die unveränderte Salicylsäure schied sich dabei fast vollständig ab, so daß aus dem Filtrat durch Ausäthern beinahe reine Pimelinsäure erhalten wurde, die mit Eisenchlorid nur noch schwach die violette Salicylsäurefärbung zeigte und nach dem Umkrystallisieren aus Wasser zur Esterifizierung geeignet war. Sechs Reduktionsversuche mit je 5 g Salicylsäure wurden gemeinsam verarbeitet; 30 g Salicylsäure gaben so etwa 17 g Pimelinsäure. Die neue, außerordentlich bequeme Synthese der Pimelinsäure aus Piperidin nach v. Braun[3]) dürfte obigem Verfahren vorzuziehen sein.

Pimelinsäurediäthylester wurde nach Perkin und Prentice[4]) dargestellt und im Vakuum fraktioniert. Siedepunkt 127—137° bei 15 mm. Ausbeute 81%.

Zur Umwandlung des Esters in Pimelinsäuredihydrazid werden 10 g Hydrazinhydrat in einem Schliffkolben mit Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und allmählich 21 g Pimelinsäureester tropfenweise hinzugefügt. Anfangs lösen sich die Estertropfen nur langsam auf. Man erhitzt schließlich noch so lange, bis die heiße Flüssigkeit zu erstarren beginnt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit absolutem Alkohol gewaschen. Das Filtrat wird eingedampft und mit einigen Tropfen

---

[1]) Hans Pringsheim, „Über das Hydrazid der Pentamethylendicarbonsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1901. Druck von K. Rössler.

[2]) Ann. Chem. 286, 259 (1895).

[3]) Ber. 37, 3588 (1904).

[4]) Journ. Chem. Soc. 59, 826 (1891)

Hydrazinhydrat in der Kälte stehen gelassen, wobei neue Mengen Hydrazid erhalten werden. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation bleibt schließlich eine braune, ölige Masse übrig, welche nicht mehr zum Krystallisieren zu bringen ist. Ausbeute 60%. Pimelinsäuredihydrazid ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absolutem Alkohol und unlöslich in wasserfreiem Äther. Schmelzpunkt des Rohproduktes 180°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Schmp. bei 182°.

0,1820 g gaben 0,301 g CO_2 und 0,1361 g H_2O.
0,1032 g gaben 27,6 ccm N bei 21° und 754 mm.

Berechnet für $C_7H_{16}O_2N_4$ (188):		Gefunden:
C	44,68	45,10 %
H	8,51	8,30 „
N	29,79	30,19 „ .

Pikrat. Die wässrigen Lösungen von 1 g Hydrazid und 2,4 g Pikrinsäure werden vereint und auf ein kleineres Volumen eingedampft. Nach dem Erkalten fällt ein gelber Körper aus, welcher auf Ton abgepreßt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Kleine gelbe Blättchen vom Schmp. 166°. Das Salz enthält auf 1 Mol. Hydrazid 2 Mol. Pikrinsäure.

0,1712 g gaben 33,2 ccm N bei 21° und 757 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{22}O_{16}N_{10}$ (646):		Gefunden:
N	21,67	21,99 % .

Dibenzal-pimelinsäure-dihydrazid,
$C_6H_5.CH:N.NH.CO.[CH_2]_5.CO.NH.N:CH.C_6H_5$.

Wird durch Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzaldehyd als weißer, flockiger Niederschlag erhalten und aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 185°.

0,1602 g gaben 0,4072 g CO_2 und 0,0934 g H_2O.
0,2718 g gaben 37,2 ccm N bei 22° und 754 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{24}O_2N_4$ (364):		Gefunden:
C	69,23	69,29 %
H	6,59	6,48 „
N	15,38	15,38 „ .

Di-o-oxybenzal-pimelinsäure-dihydrazid,
$HO.C_6H_4.CH:N.NH.CO.[CH_2]_5.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$.

Fällt beim Schütteln der wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Salicylaldehyd in gelblichen Flocken aus und schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 210°.

0,2369 g gaben 28,4 ccm N bei 15° und 764 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{24}O_4N_4$ (396):		Gefunden:
N	14,14	14,12 %.

Diaceton-pimelinsäure-dihydrazid,

$(CH_3)_2C{:}N.NH.CO.[CH_2]_5.CO.NH.N{:}C(CH_3)_2$.

Das Hydrazid wird mit überschüssigem Aceton am Rückflußkühler gekocht. Die Substanz geht dabei, ohne daß Lösung eintritt, in die Acetonverbindung über. Diese ist in Aceton schwer löslich, leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform und schmilzt bei 129°.

0,129 g gaben 23,2 ccm N bei 13° und 764 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{24}O_2N_4$ (268):		Gefunden:
N	20,90	21,27 %.

Dibenzoyl-pimelinsäure-dihydrazid,

$C_6H_5.CO.NH.NH.CO.[CH_2]_5.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$.

Scheidet sich beim Schütteln einer wäßrigen Lösung des Hydrazids mit Benzoylchlorid als weißer, flockiger Niederschlag aus. Die Substanz schmilzt, aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, bei 211°.

0,12 g gaben 14,2 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{24}O_4N_4$ (396):		Gefunden:
N	14,14	13,29 %.

Versuche zur Darstellung von sekundärem Pimelinsäure-hydrazid,

$$\begin{matrix} CO.[CH_2]_5.CO \\ | \qquad\qquad | \\ NH\text{———}NH \end{matrix}$$

1. In die siedende Lösung des primären Hydrazids in verdünntem Alkohol wurde die berechnete Menge Jod eingetragen. Zuerst trat Entfärbung ein, ein schwer löslicher Körper schied sich indessen nicht aus. Die Lösung wurde nach weiterem Zusatze von Jod mehrmals bis zum Verschwinden der dunklen Färbung stark eingedampft und in der Kälte stehen gelassen, wobei eine weiße, krystallinische Substanz ausfiel, die Silbernitrat nicht reduzierte und am Schmelzpunkt als Pimelinsäure erkannt wurde. Die Lösung enthielt jodwasserstoffsaures Hydrazin, das durch Schütteln mit Benzaldehyd als gelbes Benzaldazin identifiziert wurde.

Bei mehreren Versuchen mit wechselnden Mengen Jod und in verschiedener Konzentration der Lösung trat immer völlige Verseifung ein.

2. Durch Erhitzen der berechneten Mengen Hydrazid und Ester im Bombenrohr auf 120° wurde ein öliges Produkt erhalten, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Eine in Wasser schwer lösliche Substanz, in welcher man die Anwesenheit eines sekundären Hydrazides hätte vermuten können, wurde nicht beobachtet.

Pimelinsäure-diazid, $N_3.CO.[CH_2]_5.CO.N_3$.

5 g Hydrazid werden in Wasser gelöst und mit dem gleichen Volumen Äther überschichtet. Unter Kühlung im Kältegemisch gibt man sodann zuerst die 2 Mol. HCl entsprechende Menge Salzsäure und hierauf eine wäßrige Lösung von 3,5 g Natriumnitrit in kleinen Portionen hinzu oder umgekehrt zu den vereinten Lösungen des Hydrazids und Natriumnitrits allmählich die entsprechende Menge Salzsäure. Hierbei fällt das Azid ölig aus und wird beim Schütteln vom Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen und kurze Zeit über Chlorcalcium getrocknet. Beim Abblasen des Äthers in einer Schale hinterbleibt das Azid als Öl, das in einer Kältemischung erstarrt, beim Herausnehmen aber bald wieder ölig wird. Beim Erhitzen explodiert es mit starkem Knall. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Von Wasser oder verdünnter Natronlauge wird es merkwürdig schwer angegriffen.

Als die ätherische Lösung des Azids mit Wasser erwärmt wurde, trat in dem Moment, als der Äther verdampft war, Explosion unter Zertrümmerung des Gefäßes ein.

Pimelinsäure-di-p-toluidid, $CH_3.C_6H_4.NH.CO.[CH_2]_5.CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

Die ätherische Lösung des Azids wird mit der berechneten Menge p-Toluidin versetzt. Nach kurzem Stehen fällt ein sich schnell vermehrender Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält so glänzende Blättchen vom Schmp. 206°.

0,1864 g gaben 13,8 ccm N bei 16° und 739 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{26}O_2N_2$ (338):		Gefunden:
N	8,28	8,39 %.

Pentamethylen-dicarbaminsäureäthylester, $C_2H_5O_2C.NH.[CH_2]_5.NH.CO_2C_2H_5$.

Die ätherische Lösung des Pimelinsäurediazids wird mit überschüssigem absolutem Alkohol mehrere Stunden lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und der Äther dabei allmählich verdampfen gelassen. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und der Rest im Vakuumexsiccator verdunstet. Man erhält ein festes, gelbliches Produkt, das beim Aufstreichen auf Ton weiß wird. Ausbeute 2,8 g, d. h. 42,8% der Theorie. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Nach dem Umkrystallisieren aus viel heißem Ligroin zeigte die Substanz den Schmp. 71°.

0,1824 g gaben 0,3570 g CO_2 und 0,1490 g H_2O.
0,0982 g gaben 9,8 ccm N bei 21° und 758 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{22}O_4N_2$ (246):		Gefunden:
C	53,66	53,37 %
H	8,94	9,07 „
N	11,38	11,32 „.

Salzsaures Pentamethylen-diamin (Cadaverin), $HCl, NH_2.[CH_2]_5.NH_2, HCl$. (Aus Pimelinsäure-diazid.)

2,5 g Pentamethylendicarbaminsäureäthylester werden mit 4 g konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr 6 Stunden lang auf 100° erhitzt. Die Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft und der krystallinische Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz zeigte die Eigenschaften und die Zusammensetzung des salzsauren Pentamethylendiamins.[1])

0,1733 g gaben 0,2160 g CO_2 und 0,1480 g H_2O.
0,1408 g gaben 19,5 ccm N bei 15° und 750 mm.
0,1823 g gaben 0,2985 g AgCl.

Berechnet für $C_5H_{16}N_2Cl_2$ (175):		Gefunden:
C	34,29	33,98 %
H	9,14	9,46 „
N	16,00	16,01 „
Cl	40,57	40,51 „.

[1]) Ladenburg, Ber. 16, 1151 (1883); 18, 2957, 3100 (1885); v. Braun, Ber. 37, 3583 (1904).

Platinsalz. Scheidet sich aus der wäßrigen Lösung obigen Salzes auf Zusatz von Platinchlorid allmählich in gelben Krystallen aus und wurde zur Analyse zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0,1337 g gaben beim Glühen 0,0505 g Pt.

Berechnet für $C_5H_{16}N_2Cl_2, PtCl_4$ (512):		Gefunden:
Pt	38,08	37,77 %.

Versuch, Pimelinsäure-diazid mit Glykokoll zu kondensieren.

Frisch dargestelltes Azid, aus der ätherischen Lösung durch Abblasen des Äthers erhalten, wurde in eine konz. wäßrige Lösung von Glykokoll eingetragen und tropfenweise unter Kühlung und starkem Schütteln Natronlauge hinzugefügt. Die öligen Tropfen des Azids gingen nur äußerst langsam in Lösung. Nach längerem Stehen wurde die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert. Die erwartete Fällung eines schwer löslichen Kondensationsproduktes blieb aus. Die Flüssigkeit wurde deshalb ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb nur Pimelinsäure, welche durch den Schmelzpunkt erkannt wurde.

Succinyl-diglycin,

$$HO_2C.CH_2.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2H.$$

11 g Succinhydrazid[1]) werden in wäßriger Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und die theoretisch erforderliche Menge Salzsäure unter Eiskühlung zugetropft. Das zunächst ölig ausfallende Succinazid[2]) wird erstarren gelassen, abgesaugt und mit Eiswasser gut gewaschen. Die feste Substanz wird nunmehr in eine wäßrige Lösung von 10 g Glykokoll gegeben und allmählich tropfenweise Natronlauge unter Umschütteln hinzugefügt, wobei Lösung eintritt. Die Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert; beim Reiben mit einem Glasstabe fällt Succinyldiglycin als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Aus heißem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet die Substanz drusige Krystalle, die, unter dem

[1]) Schöfer u. Schwan, dies. Journ. [2] 51, 190 (1895).
[2]) Curtius, dies. Journ. 52, 221 (1895).

Mikroskop betrachtet, aus wasserhellen Säulen bestehen und bei 205° schmelzen. Ausbeute: 10 g.

0,1020 g gaben 0,1542 g CO_2 und 0,0486 g H_2O.
0,1697 g gaben 17,7 ccm N bei 15° und 759 mm.

Berechnet für $C_8H_{12}O_6N_2$ (232):		Gefunden:
C	41,38	41,22 %
H	5,17	5,28 „
N	12,07	12,20 „ .

Succinyldiglycin ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol und unlöslich in Äther. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Silbernitrat sofort, mit Magnesiumsulfat, Kupfersulfat oder Baryumchlorid nach einiger Zeit Niederschläge der betreffenden Metallsalze.

Ammoniumsalz. Bleibt beim Verdunsten der Lösung des Succinyldiglycins in Ammoniak im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure in weißen Krystallen zurück und wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 184°. Der Analyse zufolge enthält das Salz 1 Mol. Krystallwasser.

0,1000 g gaben 0,1228 g CO_2 und 0,0661 g H_2O.
0,114 g gaben 19,6 ccm N bei 21° und 760 mm.

Berechnet für $C_8H_{12}O_6N_4 + H_2O$ (284):		Gefunden:
C	33,80	33,49 %
H	7,04	7,34 „
N	19,72	19,56 „ .

Silbersalz. Scheidet sich auf Zusatz von Sibernitrat zu der wäßrigen Lösung des Ammonsalzes als weißer, etwas nachdunkelnder Niederschlag aus.

0,1216 g gaben beim Glühen 0,0598 g Ag.

Berechnet für $C_8H_{10}O_6N_2Ag_2$ (446):		Gefunden:
Ag	48,43	49,18 % .

Succinyl-diglycinäthylester, $C_2H_5O_2C.CH_2.NH.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.CH_2.CO_2C_2H_5$.

Succinyldiglycinsilber wird mit überschüssigem Jodäthyl mehrere Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten das ausgeschiedene Jodsilber abfiltriert und mit heißem Alkohol ausgezogen. Das Filtrat wird in der Kälte im Vakuum eingedunstet und der krystallinische Rückstand aus Ligroin unter Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols umkrystallisiert. Man erhält so feine Nädelchen vom Schmp. 116°.

0,089 g gaben 7,5 ccm N bei 16° und 758 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{22}O_6N_2$ (288):	Gefunden:
N 9,72	9,80 %.

Aus einer Lösung des Esters in konz. wäßrigem Ammoniak schieden sich nach kurzer Zeit Täfelchen aus, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 234° schmolzen. Diese Substanz, die wohl das Succinyl-diglycinamid darstellt, wurde nicht näher untersucht.

III. Hydrazid und Azid der trans-Hexahydroterephtalsäure.

[Nach Versuchen von **Richard Stangassinger.**[1])]

trans-Hexahydroterephtalsäure-dihydrazid, $NH_2.NH.CO.C_6H_{10}.CO.NH.NH_2$.

Als Ausgangsmaterial diente ein aus dem Nachlaß Victor Meyers stammendes Präparat von trans-Hexahydroterephtalsäure.

Die Säure wurde zunächst durch 6-stündiges Kochen mit der 7-fachen Menge 3—4-prozent. methylalkoholischer Salzsäure in den bereits von Baeyer[2]) dargestellten Dimethylester übergeführt. 50 g Säure gaben 54 g Ester, entsprechend einer Ausbeute von 92,8% der Theorie. Das Rohprodukt schmolz bei 66—68° und zeigte nach dem Umkrystallisieren den von Herb[3]) angegebenen Schmelzpunkt 71°.

Zur Darstellung des Hydrazids werden 20 g roher Ester in 20 ccm Alkohol gelöst, mit 20 g Hydrazinhydrat (entsprechend 4 Mol.) versetzt und auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Nach 10—15 Minuten beginnt die Abscheidung des Hydrazids und ist nach 2—2½ Stunden beendet. Die Masse wird abgesaugt, mit Alkohol und dann mit Äther gewaschen. Ausbeute: 18,8 g, entsprechend 94%.

trans-Hexahydroterephtalsäuredihydrazid krystallisiert aus heißem Wasser in dünnen, stark anisotropen Nadeln; der

---

[1]) Richard Stangassinger, „Über Einwirkung von Hydrazinhydrat auf trans-Hexahydroterephtalsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1906. Druck von K. Rössler.

[2]) Ann. Chem. 245, 171 (1888).

[3]) Ann. Chem. 258, 41 (1890).

Schmelzpunkt liegt sehr hoch. Löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem, äußerst schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung sofort, Fehlingsche Lösung in der Kälte erst nach einigem Stehen, sogleich aber beim Erwärmen. Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Wasser umkrystallisiert und über Schwefelsäure getrocknet.

0,1095 g gaben 0,1922 g CO_2 und 0,0793 g H_2O.
0,1276 g gaben 31,8 ccm N bei 22° und 755 mm.

Berechnet für $C_8H_{16}O_2N_4$ (200):		Gefunden:
C	47,92	47,88 %
H	8,07	8,10 „
N	28,04	28,05 „ .

Die Bildung eines Esterhydrazids, die bei der Terephtalsäure so leicht erfolgt[1]), wurde hier nicht beobachtet.

Salzsaures Salz. 1 g feinst gepulvertes Hydrazid wird in 250 ccm absolutem Alkohol suspendiert, unter Eiskühlung und häufigem Schütteln trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und nach Zugabe von 2 Volumina trockenem Äther einen halben Tag lang im Eisschrank aufbewahrt. Die scheinbar unveränderte Substanz wird abfiltriert, einige Male mit warmem, absolutem Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschen und über Kali getrocknet. Das Salz bildet ein weißes, nicht hygroskopisches Pulver, das ohne zu schmelzen auf dem Spatel verkohlt. Es ist in Äther unlöslich, in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich. Ausbeute: 1,1 g, entsprechend 80,6 % der Theorie.

I. 0,1302 g gaben 23 ccm N bei 22° und 756 mm.
0,1456 g gaben 0,1410 g AgCl.
II. 0,1293 g gaben 23,4 ccm N bei 26° und 753 mm.
0,1857 g gaben 0,1796 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_{16}O_2N_4$, 2 HCl (273):		Gefunden: I.	II.
N	20,55	19,91	19,90 %
Cl	25,95	23,96	23,93 „ .

Die zu niedrig gefundenen Zahlen für Stickstoff und Chlor zeigen, daß bei obiger Darstellung das Hydrazid unter dem Einfluß der Salzsäure teilweise in seine Komponenten gespalten wird. Letzteres ist in noch stärkerem Maße bei Verwendung von wäßriger Salzsäure der Fall.

[1]) Davidis, dies. Journ. [2] 54, 78 (1896).

1 g Hydrazid wird mit auf −14° abgekühlter konzentrierter Salzsäure in einer Reibschale innig verrieben, das pulvrige Produkt über Leinen filtriert und mit konzentrierter Salzsäure gewaschen.

0,1520 g gaben 26,4 ccm N bei 22° und 756 mm.

N	Berechnet: 20,55	Gefunden:	19,57 %.

Eine Lösung von 1 g Hydrazid in verdünnter Salzsäure wird unter guter Eiskühlung mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigt; dabei krystallisiert das salzsaure Salz in feinen Nadeln aus.

0,2315 g gaben 36,8 ccm N bei 28° und 755 mm.

N	Berechnet: 20,55	Gefunden:	17,34 %.

Dibenzal-trans-hexahydroterephtalsäure-dihydrazid,
$C_6H_5.CH:N.NH.CO.C_6H_{10}.CO.NH.N:CH.C_6H_5$.

Wird durch 2-stündiges Schütteln einer Lösung von 1 g Hydrazid in 350 ccm Wasser mit 1,1 g frisch destilliertem Benzaldehyd als flockiger Niederschlag erhalten und bildet nach dem Trocknen ein über 300° schmelzendes, unlösliches, leichtes, weißes Pulver. Die Verbindung ist, ebenso wie die mit Salicylaldehyd, trotzdem beide nicht umkrystallisiert werden konnten, analysenrein.

0,1893 g gaben 0,4858 g CO_2 und 0,1098 g H_2O.
0,1014 g gaben 13,5 ccm N bei 19° und 750 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{24}O_2N_4$ (376):		Gefunden:
C	70,14	69,99 %
H	6,44	6,47 „
N	14,92	15,09 „.

Di-o-oxybenzal-trans-hexahydroterephtalsäure-dihydrazid,
$HO.C_6H_4.CH:N.NH.CO.C_6H_{10}.CO.NH.N:CH.C_6H_4.OH$.

Wird in gleicher Weise wie obige Benzalverbindung durch Kondensation des Hydrazids mit Salicylaldehyd dargestellt. Weißes, lockeres, unlösliches Pulver vom Schmp. über 300°.

0,1944 g gaben 23,9 ccm N bei 25° und 756 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{24}O_4N_4$ (408):		Gefunden:
N	13,75	13,63 %.

Diaceton-trans-hexahydroterephtalsäure-dihydrazid, $(CH_3)_2C:N.NH.CO.C_6H_{10}.CO.NH.N:C(CH_3)_2$.

Eine Lösung von 1 g Hydrazid in 200 ccm Wasser wird mit 4 g Aceton 3 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Nach mehrtägigem Stehen im Eisschrank scheidet sich ein Teil der Acetonverbindung in haarfeinen, zu Büscheln verwachsenen Krystallen aus. Die Hauptmenge wird durch Eindunsten des Filtrates im Vakuum als schneeweiße Masse erhalten. Die Substanz wird aus Alkohol unter Zusatz von Aceton umkrystallisiert.

I. 0,2080 g gaben 37 ccm N bei 21° und 758 mm.
II. 0,0756 g gaben 13,7 ccm N bei 26° und 758 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{24}O_2N_4$ (280):	Gefunden: I.	II.
N	20,03	20,19	20,06 %.

Diacetessigester-trans-hexahydroterephtalsäure-dihydrazid, $C_2H_5O_2C.CH_2.C(CH_3):N.NH.CO.C_6H_{10}.CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$.

0,5 g feinst gepulvertes Hydrazid werden mit 5 ccm frisch destilliertem Acetessigester 15—20 Minuten lang zum beginnenden Sieden erhitzt. Die Substanz löst sich zunächst teilweise auf, dann entsteht ein flockiger Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther ein weißes Pulver darstellt. Das Rohprodukt wird aus viel heißem Alkhol umkrystallisiert. Schmp. über 300°.

0,1167 g gaben 14,6 ccm N bei 30° und 756 mm.

	Berechnet für $C_{20}H_{32}O_6N_4$ (424):	Gefunden:
N	13,23	13,50 %.

trans-Hexahydroterephtalsäure-disemicarbazid, $NH_2.CO.NH.NH.CO.C_6H_{10}.CO.NH.NH.CO.NH_2$.

1 g Hydrazid wird in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von 2 g Kaliumcyanat (berechnet 0,82 g) versetzt. Nach einigen Minuten trübt sich das Gemisch unter Abscheidung weißer, körniger, doppelbrechender Krystalle von würfelähnlichem Aussehen. Nach ungefähr 2 Stunden ist die Reaktion beendet. Die Substanz

wird nur in Spuren von Wasser aufgenommen, in allen organischen Solventien ist sie so gut wie unlöslich. Schmp. über 300°. Ausbeute: 1,3 g (berechnet 1,4 g).

0,1139 g gaben 29,3 ccm N bei 20° und 755 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4N_6$ (286):	Gefunden:
N 29,41	29,24 %.

Versuche zur Darstellung des sekundären Hydrazids.

Eine Lösung von 1 g primärem Hydrazid in 300 ccm Wasser wurde in der Siedehitze allmählich mit 2,5 g Jod, in Alkohol gelöst, versetzt. Zunächst trat unter stürmischer Stickstoffentwicklung Entfärbung ein; zuletzt blieb die Flüssigkeit rot. Beim Eindampfen hinterblieb eine weiße Masse. Mit kaltem Wasser wurde daraus Diammoniumjodid ausgezogen. Der Rückstand krystallisierte aus heißem Wasser in feinen, farblosen Blättchen, die keinen Stickstoff mehr enthielten. Sie schmolzen gegen 300° und bestanden aus trans-Hexahydroterephtalsäure.[1]) Der daraus dargestellte Dimethylester zeigte den angegebenen Schmp. 70—71°.[2])

Auch unter Ausschluß von Wasser durch Erwärmen des festen primären Hydrazids mit alkoholischer Jodlösung konnten nur Diammoniumjodid und trans-Hexahydroterephtalsäure isoliert werden.

trans-Hexahydroterephtalsäure-diazid, $N_3.CO.C_6H_{10}.CO.N_3$.

5 g Hydrazid werden unter Erwärmen in 800 ccm Wasser gelöst und in eine eiskalte Lösung von 5 g Natriumnitrit in 3 Liter Wasser gegossen. Man läßt auf 5° abkühlen und fügt unter Umschütteln 7 ccm Eisessig auf einmal hinzu. Nach 10 Minuten beginnt an der Oberfläche der Flüssigkeit die Abscheidung eines flockigen Niederschlages von Azid, die sich durch weitere Zugabe von 1—2 g Natriumnitrit und Umschütteln rasch zu Ende bringen läßt. Nach $^3/_4$-stündigem Stehen wird der Niederschlag abgesaugt, mit Eiswasser gut gewaschen und sofort im Vakuum über Natronkalk 4 Stunden lang bei Eis-

[1]) Baeyer, Ann. Chem. 245, 171 (1888).
[2]) Herb, Ann. Chem. 258, 41 (1890).

schranktemperatur getrocknet. Man erhält so das Azid als weißes, aus mikrokrystallinen Nadeln bestehendes Pulver von schwach stechendem Geruch. Es schmilzt bei 63° unter Stickstoffentwicklung. Auf dem Spatel rasch erhitzt, verpufft es lebhaft unter Hinterlassung eines Öltropfens. Das Azid ist in kaltem Wasser unlöslich. In Natronlauge löst es sich nur sehr schwierig erst bei längerem Erwärmen unter Verseifung auf. Von Ligroin, Äther und Benzol wird es mit zunehmender Leichtigkeit aufgenommen und krystallisiert daraus unzersetzt in zarten, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 63°, die an der Luft und im Exsiccator über Kali oder Schwefelsäure rasch trübe und undurchsichtig werden, ein verwittertes Aussehen bekommen und ebenso wie das Rohprodukt nach einigem Aufbewahren den Eindruck eines feuchten Körpers erwecken. Ein so verändertes Produkt zeigt nicht mehr, wie das reine Azid, glatte Löslichkeit in Äther und lebhafte Verpuffung beim Erhitzen; auch der Schmelzpunkt wird unscharf und sinkt auf ungefähr 55°.

Die Zersetzung des Azids beim Aufbewahren geht auch aus nachstehenden Analysen deutlich hervor. Der Stickstoffgehalt nimmt dabei stetig ab und beträgt nach 19 Tagen statt 37,88% nur mehr 17,05% (Analyse VI). Ob bei noch längerem Aufbewahren die Substanz weiteren Stickstoff verliert, wurde nicht untersucht.

I. 0,1149 g Rohprodukt, 4 Stunden lang im Vakuum über Natronkalk bei 0° getrocknet, gaben 38,9 ccm N bei 28° und 755 mm.
II. 0,1102 g Rohprodukt, 16 Stunden lang wie I getrocknet, gaben 35,6 ccm N bei 22° und 756 mm.
III. 0,1119 g Substanz, aus Ligroin umkrystallisiert und 16 Stunden lang wie I getrocknet, gaben 35,2 ccm N bei 18° und 750 mm.
IV. 0,1118 g Rohprodukt, 25 Stunden lang wie I getrocknet, gaben 32,6 ccm N bei 23° und 758 mm.
V. 0,0998 g Rohprodukt, 3 Tage lang wie I getrocknet, gaben 26,2 ccm N bei 21° und 751 mm.
VI. 0,2134 g Rohprodukt, 19 Tage lang wie I getrocknet, gaben 32,8 ccm N bei 25° und 756 mm.

Berechnet für		Gefunden:					
$C_8H_{10}O_2N_8$ (222):		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
N	37,88	36,91	36,41	35,86	32,78	29,52	17,05 %.

Die Zusammensetzung des Produktes nach 19-tägigem Aufbewahren entspricht genau dem Austritt von 2 Mol. Stickstoff

aus dem ursprünglichen Diazid; für das so vermutlich entstehende Diisocyanat[1]) $C_8H_{10}O_2N_2$ (166) berechnen sich 16,90% N, gefunden wurden 17,05% N (Analyse VI).

Statt aus dem freien Hydrazid läßt sich das Azid auch aus dem salzsauren Salz am besten folgendermaßen darstellen: 2 g salzsaures Hydrazid werden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 1,2 g Natriumacetat versetzt. Unter Eiskühlung wurden sodann zuerst eine Lösung von 1,5 g Natriumnitrit und hierauf noch 1,6 g Eisessig hinzugefügt. Das flockig ausgeschiedene Azid wird nach halbstündigem Stehen abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen. Ausbeute: 1,4 g, entsprechend 86% der Theorie.

trans-Hexahydrophenylen-1,4-dicarbaminsäureäthylester, $C_2H_5O_2C.NH.C_6H_{10}.NH.CO_2C_2H_5$.

5 g Azid werden mit 200 ccm frisch über Kalk destilliertem Äthylalkohol 1½—2 Stunden lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Die Substanz löst sich dabei unter Stickstoffentwicklung auf bis auf geringe, kaum wägbare Flocken. Letztere treten besonders bei Anwendung älteren, bereits zersetzten Azids auf. Beim Eindampfen der filtrierten Lösung im Vakuum scheiden sich glänzende, anisotrope Nadeln von prismatischem Habitus ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 236° schmelzen. Das Urethan ist etwas mit Alkoholdämpfen flüchtig; von Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol wird es schon in der Kälte leicht, in der Wärme spielend aufgenommen. Ausbeute: 5,2—5,5 g, entsprechend 89,5—94,7% der Theorie.

0,1618 g gaben 0,3300 g CO_2 und 0,1241 g H_2O.
0,1946 g gaben 18,6 ccm N bei 17° und 750 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{22}O_4N_2$ (258):		Gefunden:
C	55,75	55,62 %
H	8,60	8,58 „
N	10,87	10,94 „ .

trans-Hexahydrophenylen-1,4-dicarbaminsäuremethylester, $CH_3O_2C.NH.C_6H_{10}.NH.CO_2CH_3$.

Wird durch Kochen von 1 g Azid mit 50 ccm absolutem Methylalkohol dargestellt und bildet, aus Methylalkohol um-

[1]) Vgl. dazu Curtius, dies. Journ. [2] 87, 513 (1913).

krystallisiert, obigem Äthylurethan in jeder Beziehung ähnliche Nadeln vom Schmp. 263°.

0,1401 g gaben 15,5 ccm N bei 22° und 748 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4N_2$ (230):	Gefunden:
N 12,20	12,34 %.

trans-Hexahydrophenylen-1,4-dicarbaminsäure-benzylester, $C_6H_5.CH_2O_2C.NH.C_6H_{10}.NH.CO_2CH_2.C_6H_5$.

Beim Eintragen von 0,8 g Azid in 30 ccm Benzylalkohol löst sich ersteres schon in der Kälte unter sofortiger Stickstoffentwicklung auf. Nach $1^1/_2$-stündigem Kochen wird der überschüssige Benzylalkohol im Vakuum abdestilliert und der weiße, krystallinische Rückstand aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Man erhält so glänzende, anisotrope, säulenförmige Nadeln vom Schmp. 244—245°.

0,1632 g gaben 10,8 ccm N bei 20° und 752 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{26}O_4N_2$ (382):	Gefunden:
N 7,34	7,49 %.

trans-Hexahydroterephtalsäure-diazid und Anilin.

Die Einwirkung verläuft verschieden je nach den Versuchsbedingungen. Ohne Anwendung von Lösungsmitteln und in der Wärme entsteht unter Stickstoffentwicklung und doppelseitiger Umlagerung der Diharnstoff,

I. $C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_{10}.NH.CO.NH.C_6H_5$,

in ätherischer oder Benzol-Lösung dagegen erhält man statt des erwarteten Dianilids der trans-Hexahydroterephtalsäure unter halbseitiger Umlagerung[1]) den Anilid-Harnstoff,

II. $C_6H_5.NH.CO.C_6H_{10}.NH.CO.NH.C_6H_5$,

neben einem komplizierteren Produkt aus 2 Mol. Azid, dem vielleicht folgende Formel zukommt:

III. $C_6H_5.NH.CO.NH.C_6H_{10}.NH.CO.NH.C_6H_{10}.NH.CO.NH.C_6H_5$.

1. Versuch. 0,6 g trockenes Azid wurden mit 20 ccm frisch destilliertem Anilin versetzt. Das Azid löste sich zu-

[1]) Vgl. dazu die analoge halbseitige Umlagerung des Hippuryl-asparaginsäureazids durch Anilin, Th. und H. Curtius, dies. Journ. [2] 70, 160 (1904).

nächst klar auf, dann trübte sich die Flüssigkeit unter Stickstoffentwicklung. Nach $1^1/_2$-stündigem Erhitzen am Rückflußkühler auf 200° im Olbad ward die erhaltene krümelige weiße Masse abfiltriert und zuerst mit Äther, dann mit heißem Wasser gewaschen. Auf dem Spatel erhitzt, verkohlt die Verbindung, ohne vorher zu schmelzen. Zur Reinigung wurde die in allen organischen Lösungsmitteln unlösliche Substanz in fein gepulvertem Zustande wiederholt mit Äther ausgezogen. Die Analyse ergab auf obigen Diharnstoff (Formel I) stimmende Zahlen.

0,1715 g gaben 25,0 ccm N bei 25° und 752 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{24}O_2N_4$ (352):	Gefunden:
N 15,94	16,08 %.

2. Versuch. 0,5 g Azid wurden in ca. 30 ccm alkoholfreiem, absolutem Äther gelöst, mit 0,8 g frisch destilliertem Anilin (entsprechend 4 Mol.) versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage lang sich selbst überlassen. Unter geringer Gasentwicklung schied sich ein wolkiger Niederschlag neben feinen Nadeln aus. Das Produkt wurde zuerst mit Äther und dann mit heißem Wasser gewaschen.

Mittels kochendem Alkohol konnte daraus in geringer Menge eine Verbindung ausgezogen werden, die nach dem Eindunsten des Alkohols und Waschen mit Äther als weiße Masse vom Schmelzpunkt über 300° erhalten wurde. Diese war in Alkohol schwer, in Toluol und Xylol noch schwerer löslich. Sie zeigte unter dem Mikroskope, selbst bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels, keine krystallinen Formen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung eines Anilid-Harnstoffes (Formel II).

0,0501 g gaben 5,6 ccm N bei 24° und 755 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{22}O_2N_2$ (337):	Gefunden:
N 12,48	12,45 %.

Der beim Ausziehen mit Alkohol ungelöst bleibende Rückstand bildete ein schwach gelblich gefärbtes Pulver, das in allen Lösungsmitteln unlöslich war und bei der Analyse auf Formel III stimmende Werte lieferte.

0,1710 g gaben 0,1158 g H_2O.
0,1516 g gaben 23,4 ccm N bei 25° und 751 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{36}O_2N_6$ (492):		Gefunden:
H	7,38	7,57 %
N	17,10	17,00 „ .

Löst man diesen Körper in konzentrierter Schwefelsäure und bringt einen Tropfen verdünnter Kaliumbichromatlösung hinzu, so entsteht an der Berührungszone ein Ring von tief burgunderroter Farbe, eine Reaktion, die auch der obige Diharnstoff (Formel I) liefert.

trans-Hexahydroterephtalsäure-diazid und Wasser.

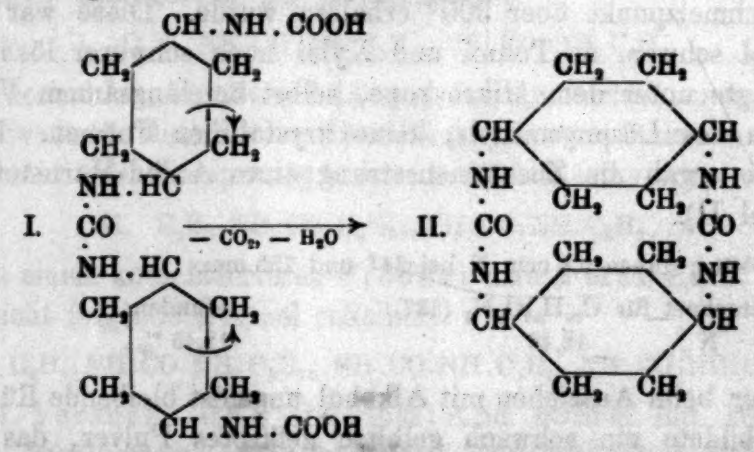
Harnstoffbildung innerhalb eines Mol. ist dabei wegen der trans-Stellung der Carboxyle nicht zu erwarten. Wahrscheinlich treten zwei Mol. der primär entstehenden unbeständigen Dicarbaminsäure $HO_2C.NH.C_6H_{10}.NH.CO_2H$ zunächst zu der Harnstoff-Dicarbaminsäure

I. $HO_2C.NH.C_6H_{10}.NH.CO.NH.C_6H_{10}.NH.CO_2H$

zusammen, welch letztere sodann langsam in den cyclischen Diharnstoff

II. $NH.C_6H_{10}.NH.CO.NH.C_6H_{10}.NH$ (CO)

übergeht. Vielleicht ist die allmähliche Bildung von Produkt II aus I durch eine damit verbundene Konfigurationsänderung im Sinne folgenden Schemas zu erklären:



In diesem Falle sollte man bei der Hydrolyse von Körper II die Entstehung von cis-1,4-Diaminohexahydrobenzol erwarten. Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure geht Substanz II in der Tat unter Abspaltung von Kohlensäure in salzsaures

1,4-Diaminocyclohexan über; ob letzteres aber die cis- oder die trans-Form darstellt, wurde aus Mangel an Material nicht näher untersucht.

Da das feste Azid beim Kochen mit Wasser leicht explodiert, so wurde die ätherische Lösung von 1 g Azid unter Umschütteln tropfenweise in 200 ccm siedendes Wasser gegeben. Der Äther verdampft und das Azid kommt zuletzt in feiner öliger Verteilung mit dem Wasser in Berührung. Die milchige Flüssigkeit wurde längere Zeit am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Zuerst trat dabei eine heftige Entwicklung von Stickstoff und Kohlensäure auf; nach einiger Zeit entwich kein Stickstoff mehr, wohl aber noch Kohlendioxyd; auch nach 16-stündigem Kochen fand immer noch spärliche Gasentbindung statt. Stickstoffwasserstoff wurde dabei nicht beobachtet. Der gleichzeitig abgeschiedene Niederschlag wurde gewaschen und getrocknet. Um die letzten Spuren von Kohlendioxyd abzuspalten, wurden 1,5 g des Niederschlages mit 50 ccm Wasser 8 Stunden lang in der Bombe auf 120° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich in der Tat noch etwas Kohlensäure. Der abfiltrierte feste Röhreninhalt ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, selbst in Eisessig und Amylalkohol, so gut wie unlöslich und besitzt keinen Schmelzpunkt.

Entsprechend der allmählichen Abspaltung von Kohlensäure nimmt der Stickstoffgehalt der entstehenden Produkte mit der Dauer des Kochens zu. So stimmen die nachstehenden Analysen von Präparat I auf obige Harnstoff-Dicarbaminsäure (Formel I), während das durch längere Einwirkung dargestellte Präparat III sich im Stickstoffgehalt bis auf 1% dem des cyclischen Diharnstoffs (Formel II) nähert.

I. Präparat nach 7-stündigem Kochen erhalten:

0,1217 g gaben 18,1 ccm N bei 22° und 755 mm.
0,0739 g gaben 11,4 ccm N bei 27° und 750 mm.

II. Präparat nach 16-stündigem Kochen erhalten:

0,1244 g gaben 21,2 ccm N bei 28° und 753 mm.

III. Präparat II, 8 Stunden mit Wasser in der Bombe erhitzt:

0,1141 g gaben 19,8 ccm N bei 27° und 755 mm.

Formel I: $C_{15}H_{26}O_5N_4$ (342):	Formel II: $C_{14}H_{24}O_2N_4$ (280):
Berechnet N 16,40%.	Berechnet N 20,03%.
Gefunden N I. 16,74 16,80%;	II. 18,53%; III. 19,03%.

0,5 g von Präparat III wurden mit 12 ccm konzentrierter Salzsäure 10 Stunden lang in der Bombe auf 140° erhitzt. Von kohligen Zersetzungsprodukten wurde abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der krystallinische Rückstand gab bei der Analyse auf salzsaures 1,4-Diaminohexahydrobenzol stimmende Zahlen.

0,0740 g gaben 10,2 ccm N bei 27° und 752 mm.

Berechnet für $C_6H_{14}N_2$, 2HCl (187):		Gefunden:
N	15,01	15,05 %.

Salzsaures trans-1,4-Diamino-hexahydrobenzol, $HCl, NH_2.C_6H_{10}.NH_2, HCl$.

4,8 g trans-Hexahydrophenylen-1,4-dicarbaminsäureäthylester werden mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure 7 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 120° erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert das salzsaure Salz der trans-Base in großen, durchsichtigen, glasglänzenden Tafeln aus; beim Öffnen des Rohres entweichen Ströme von Kohlendioxyd. Der Rohrinhalt wird mit Wasser herausgespült und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Erhalten werden 3,3—3,4 g Rohprodukt, entsprechend 94,9—97,7% der Theorie.

Die Hydrolyse des Urethans zum Diamin gelingt mit gleicher Ausbeute auch durch 24-stündiges Erhitzen im Wasserbade. 3,7 g Urethan gaben so 2,6 g salzsaures Salz, entsprechend 97,0%. Durch Erhitzen auf 150—160° wird die Umsetzung beschleunigt; dabei treten aber kohlige, die Ausbeute verringernde Zersetzungsprodukte auf.

Salzsaures trans-1,4-Diaminohexahydrobenzol ist spielend löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, kaum in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther, Ligroin und Aceton. Es reagiert neutral, ist nicht hygroskopisch und an der Luft vollkommen beständig. Aus einer Lösung in wenig verdünnter Salzsäure wird das Salz durch Zugabe von 3 Vol. Alkohol in feinen, farblosen, flimmernden Blättchen gefällt; unter dem Mikroskope erweisen sie sich als anisotrope Säulen von prismatischem Habitus mit pyramidaler Begrenzung.

I. 0,1150 g gaben 0,1620 g CO_2 und 0,0897 g H_2O.
0,1693 g gaben 22,8 ccm N bei 24° und 758 mm.
0,4447 g gaben 0,6797 g AgCl.

II. 0,1465 g gaben 0,2072 g CO_2 und 0,1110 g H_2O.

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2$, 2HCl (187):	Gefunden: I.	II.
C	38,47	38,42	38,57 %
H	8,63	8,74	8,49 „
N	15,01	15,06	— „
Cl	37,89	37,81	— „.

Durch Reduktion von p-Diketohexamethylendioxim mittels Natrium und Alkohol haben Baeyer und Noyes[1]) schon vor längerer Zeit ein p-Diaminohexamethylen dargestellt und durch eine Reihe von Derivaten charakterisiert. Die Unterschiede in den Beobachtungen dieser Forscher und den nachstehenden über das reine trans-p-Diaminohexamethylen oder trans-1,4-Diaminohexahydrobenzol dürften darauf zurückzuführen sein, daß, wie Baeyer und Noyes[2]) auch bereits selbst vermuteten, auf dem von ihnen eingeschlagenen Wege ein aus gleichen Teilen bestehendes Gemenge der beiden geometrischen Isomeren erhalten wird. So gibt obiges Hydrochlorid im Gegensatz zu dem Präparate von Baeyer und Noyes[3]) mit Eisenchloridlösung keine rotbraune Färbung.

Platinsalz. Entsprach in seinen Eigenschaften den Angaben von Baeyer und Noyes[4]) und zeigte die erwartete Zusammensetzung.

0,4678 g gaben nach dem Glühen 0,1735 g Pt.

Berechnet für $C_6H_{16}N_2Cl_2$, $PtCl_4$ (524):	Gefunden:
Pt 37,19	37,09 %.

Goldsalz. Scheidet sich beim Zusammengeben der mäßig konzentrierten Lösungen von obigem Hydrochlorid und Goldchlorid in gelben, feinen, anisotropen Säulen ab und läßt sich aus warmem Wasser unzersetzt umkrystallisieren. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in absolutem Alkohol. Beim Erhitzen färbt sich das Salz ohne zu schmelzen unter Zersetzung dunkelbraun bis schwarz.

0,1752 g gaben geglüht 0,0866 g Au.

Berechnet für $C_6H_{16}N_2Cl_2$, 2 $AuCl_3$ (794):	Gefunden:
Au 49,66	49,43 %.

Pikrat. Wird aus der mäßig konzentrierten Lösung des Hydrochlorids durch eine kalt gesättigte Lösung von Natrium-

[1]) Ber. 22, 2171 (1889). [2]) Ebenda, 2175.
[3]) Ebenda, 2172. [4]) Ebenda, 2172.

pikrat sofort als citronengelbes Pulver gefällt und bildet, aus viel heißem Wasser umkrystallisiert, anisotrope, glänzend citronengelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol. Verbrennt auf dem Spatel lebhaft, ohne vorher zu schmelzen. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt es sich allmählich dunkel und verkohlt vollständig gegen 275°. Das Salz enthält auf 1 Mol. Diamin 2 Mol. Pikrinsäure.

0,1222 g gaben 22,3 ccm N bei 29° und 748 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{20}O_{14}N_8$ (572):		Gefunden:
N	19,62	19,60 %.

Diacetyl-trans-1,4-Diamino-hexahydrobenzol, $CH_3.CO.NH.C_6H_{10}.NH.CO.CH_3$.

Wurde nach Baeyer und Noyes[1]) dargestellt. Der hohe Schmelzpunkt wurde nicht festgestellt. Die Krystalle zeigten die angegebenen Eigenschaften.

0,1622 g gaben 20,8 ccm N bei 24° und 757 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_2N_2$ (198):		Gefunden:
N	14,16	14,32 %.

Dibenzoyl-trans-1,4-Diamino-hexahydrobenzol, $C_6H_5.CO.NH.C_6H_{10}.NH.CO.C_6H_5$.

1 g salzsaures Diamin wird in 30 ccm Wasser gelöst und mit 2 g (berechnet 1,5 g) Benzoylchlorid unter Zusatz von Natronlauge geschüttelt. Der so entstehende weiße Niederschlag wird abfiltriert und mit viel Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und schmilzt über 300°.

0,1842 g gaben 14,4 ccm N bei 24° und 757 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}O_2N_2$ (322):		Gefunden:
N	8,71	8,73 %.

trans-1,4-Diamino-hexahydrobenzol, $NH_2.C_6H_{10}.NH_2$.

4 g zweimal umkrystallisiertes salzsaures Diamin werden in konzentrierter wäßriger Lösung mit einem reichlichen Überschuß von zerkleinertem festen Ätznatron versetzt. Das infolge der eintretenden Erwärmung zunächst ölig abgeschiedene

[1]) Ber. 22, 2172 (1889).

freie Diamin erstarrt beim Abkühlen. Man zieht die Masse nunmehr mit Äther aus und fügt zur völligen Abscheidung der Base feste Pottasche hinzu, bis die wäßrige Lösung zu einem dicken Brei erstarrt. Letzterer wird noch 3 mal gut ausgeäthert und die vereinigten Auszüge über geglühtem Glaubersalz 6 Stunden lang getrocknet. Beim Abdestillieren des Äthers krystallisiert das Diamin in langen, dünnen, aminartig riechenden Säulen aus, die zunächst bei 56—58° schmelzen. Zur Reinigung wird die Base in einer Wasserstoffatmosphäre unter 18 mm Druck bei 87—88° überdestilliert. Das Diamin sublimiert dabei teilweise in farblosen, anisotropen Krystallen, teilweise geht es als sofort krystallin erstarrendes Öl in die Vorlage über. Ausbeute: 1,8 g, entsprechend 73,8% der Theorie.

Reines trans-1,4-Diaminohexahydrobenzol bildet farb- und geruchlose Krystalle vom Schm. 72—73°, während die Base von Baeyer und Noyes[1]) ein Öl von schwach ammoniakalischem Geruch darstellt. Es ist mit Wasser-, auch Ätherdämpfen etwas flüchtig und löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Chloroform, Ligroin und Benzol. Die Substanz ist eine starke Base, die an der Luft begierig Kohlensäure unter Bildung von Carbonat anzieht und dabei zerfließliche Beschaffenheit annimmt, wie sie Baeyer und Noyes[2]) auch bei dem durch Einleiten von Kohlensäure in die ätherische Lösung ihres Diamins erhaltenen Carbonate beschreiben.

Zu nachstehenden Analysen diente ein frisch überdestilliertes Präparat, das für Analyse I vorher gepulvert wurde und dabei etwas Kohlensäure angezogen haben dürfte, während für Analyse II die Substanz in Stücken zur Anwendung kam.

I. 0,1812 g gaben 0,4161 g CO_2 und 0,2082 g H_2O.
0,1127 g gaben 24,8 ccm N bei 25° und 752 mm.

II. 0,2683 g gaben 0,6183 g CO_2 und 0,3001 g H_2O.
0,1923 g gaben 41,5 ccm N bei 20° und 751 mm.

	Berechnet für $C_6H_{14}N_2$ (114):	Gefunden: I.	II.
C	63,03	62,63	62,85 %
H	12,38	12,86	12,51 „
N	24,58	24,27	24,40 „.

[1]) Ber. 22, 2172 (1889). [2]) Ebenda.

Sulfat. Wird aus der Lösung des freien Diamins in verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von 2 Vol. Alkohol in langen Nadeln erhalten, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

Versuch zur Gewinnung von trans-Chinit aus trans-1,4-Diamino-hexahydrobenzol.

Zu einer Lösung von 0,55 g Natriumnitrit in 40 ccm Wasser wurde eine wäßrige Lösung von 0,8 g Sulfat des Diamins und 0,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure bei Zimmertemperatur gegeben, wobei Entwicklung von Stickstoff und Stickoxyd eintrat. Die Flüssigkeit wurde noch eine halbe Stunde lang bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf 45° erwärmt, mit Pottasche bis zur breiigen Konsistenz versetzt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge wurden mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers blieben krystalline Krusten und etwas gelbliches Öl zurück; erstere hatten bitteren Geschmack, waren in Wasser und Alkohol löslich und schmolzen unter teilweiser Verkohlung zwischen 130° und 150°. Baeyer gibt für reinen trans-Chinit[1]) den Schm. 139° an. In Anbetracht der erhaltenen geringen Menge konnte die Substanz nicht näher untersucht werden.

[1]) Ann. Chem. 278, 94 (1894).

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

134. Hydrazide und Azide organischer Säuren;

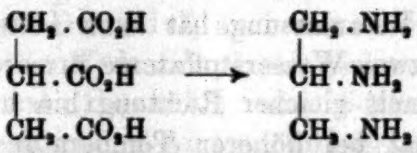
von

Theodor Curtius.

XXX. Abhandlung.

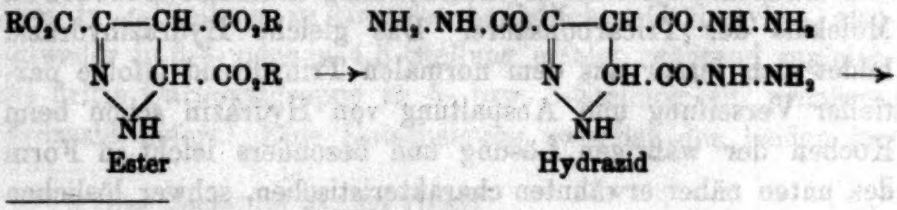
Bildung von Hydrazihydraziden und Hydraziaziden dreibasischer Säuren.

Nachdem Hesse und mir[1]) mit der Überführung der Tricarballylsäure nach der Azidmethode in 1,2,3-Triaminopropan



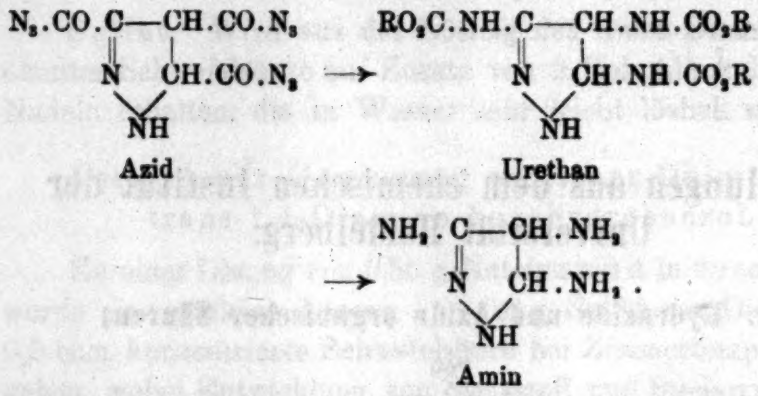
die auf anderem Wege[2]) vergebens versuchte Darstellung dieses einfachsten Triamins der Fettreihe unschwer gelungen war, schien es verlockend, nach dem gleichen Verfahren auch aromatische und heterocyclische Triamine aus den entsprechenden Tricarbonsäuren zu gewinnen.

Ich habe darum schon vor längerer Zeit Herrn Bourcart veranlaßt, den leicht zugänglichen Pyrazolin-3,4,5-tricarbonester über das Hydrazid, Azid und Urethan in das zugehörige Pyrazolin-3,4,5-triamin umzuwandeln nach dem Schema:



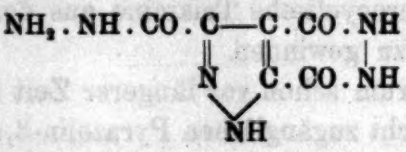
[1]) Dies. Journ. [2] 62, 232 (1900).

[2]) Gabriel u. Michels, Ber. 25, 3056 (1892).

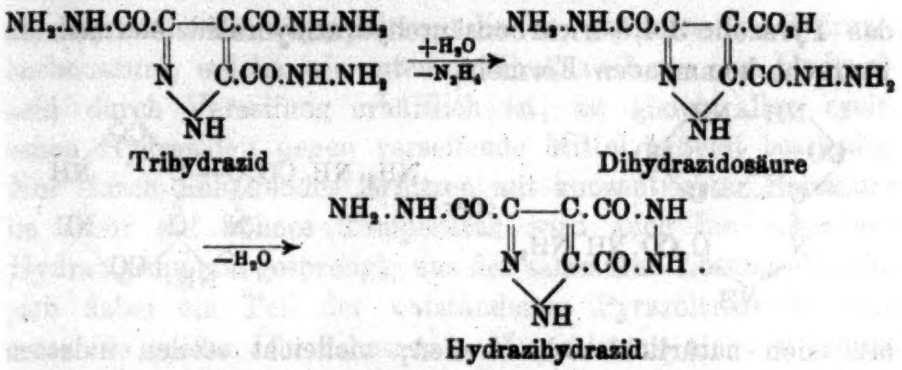


Es gelang so in der Tat, dieses seither unbekannte und sehr leicht zersetzliche Triamin in Lösung und in Form seines schwer löslichen, gut krystallisierenden Pikrats zu erhalten. Bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Pyrazolin-3,4,5-tricarbonester entstand aber besonders in der Wärme neben dem normalen Trihydrazid ein zweites, in Wasser schwer lösliches Produkt, dessen Natur nicht mit Sicherheit erkannt wurde.

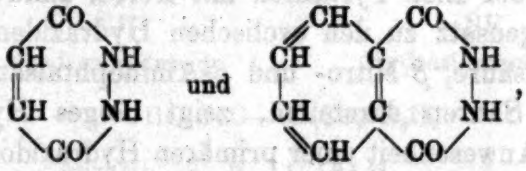
Auf meine Veranlassung hat dann weiter Herr Heynemann den um zwei Wasserstoffatome ärmeren Pyrazol-3,4,5-tricarbonester nach gleicher Richtung hin untersucht. Auch hier wurde zumal bei höherer Temperatur neben dem erwarteten Trihydrazid noch eine andere Verbindung erhalten. Letztere erwies sich bei näherer Untersuchung als das Diammoniumsalz des Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäurehydrazihydrazids



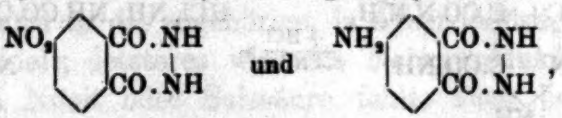
Dieser Körper entsteht somit durch gleichzeitige primäre und sekundäre cyclische Hydrazidbildung innerhalb desselben Moleküls der Tricarbonsäure. Das gleiche Hydrazihydrazid bildet sich ferner aus dem normalen Trihydrazid infolge partieller Verseifung und Abspaltung von Hydrazin schon beim Kochen der wäßrigen Lösung und besonders leicht in Form des unten näher erwähnten charakteristischen, schwer löslichen salzsauren Salzes beim Stehen einer Lösung des Trihydrazids in kalter starker Salzsäure:



Rein sekundäre cyclische Hydrazide wurden bereits früher bei 1,2-Dicarbonsäuren beobachtet. So erhielt Foersterling[1]) aus Maleïnsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid mit Hydrazinhydrat Maleïnhydrazid und Phtalhydrazid,



welch letzteres von Davidis[2]) auch aus Phtalsäureester oder Phtalylchlorid und Hydrazinhydrat gewonnen wurde. In gleicher Weise hat Hoesch[3]) aus β-Nitrophtalsäureester β-Nitrophtalhydrazid und β-Aminophtalhydrazid,



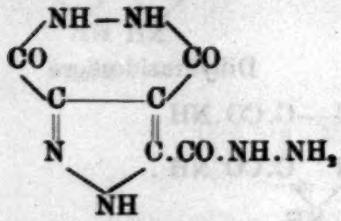
dargestellt und eingehend untersucht. Bei der Isophtaläure und Terephtalsäure, welche die beiden Carboxyle in m- und p-Stellung zu einander enthalten, wurde dagegen eine derartige intramolekulare sekundäre Hydrazidbildung nicht beobachtet.

Man darf daraus schließen, daß auch bei der Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure die cyclische Hydrazidbildung zwischen zwei in o-Stellung zu einander befindlichen Carboxylen, also entweder in 3,4- oder in 4,5-Stellung erfolgt, während zugleich die dritte Carboxylgruppe in 5- bzw. 3-Stellung ein primäres Hydrazid liefert. Eine Entscheidung zwischen den beiden für

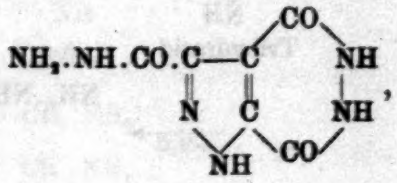
---

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 371 (1895).
[2]) Dies. Journ. [2] 54, 66 (1896).
[3]) Dies. Journ. [2] 76, 301 (1907).

das Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäurehydrazihydrazid hiernach in Betracht kommenden Formeln,

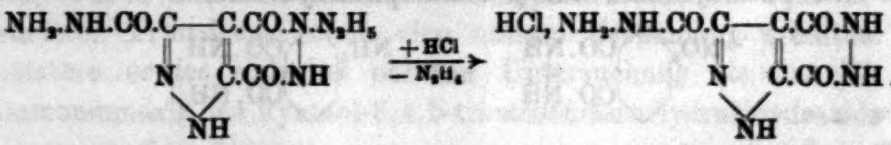


oder



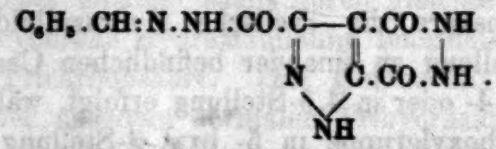
läßt sich natürlich nicht treffen; vielleicht stellen indessen beide Formeln auch nur eine einzige Verbindung dar, entsprechend der zuerst von Knorr[1]) in seinen klassischen Untersuchungen der Pyrazolreihe beobachteten Identität des 3- mit dem 5-Methylpyrazol und der Annahme „fließender Doppelbindungen" bei allen Pyrazolen mit freiem Imidwasserstoff.

Im Gegensatz zu den cyclischen Hydraziden der Maleïnsäure, Phtalsäure, β-Nitro- und β-Aminophtalsäure, die starke einbasische Säuren darstellen, zeigt obiges Hydrazihydrazid infolge der Anwesenheit einer primären Hydrazidogruppe neben sauren auch basische Eigenschaften und liefert so mit Salzsäure ein charakteristisches, schwer lösliches salzsaures Salz, das zur Reindarstellung der Substanz aus dem rohen Diammoniumsalze vorzüglich geeignet ist:



Diammoniumsalz — Salzsaures Salz

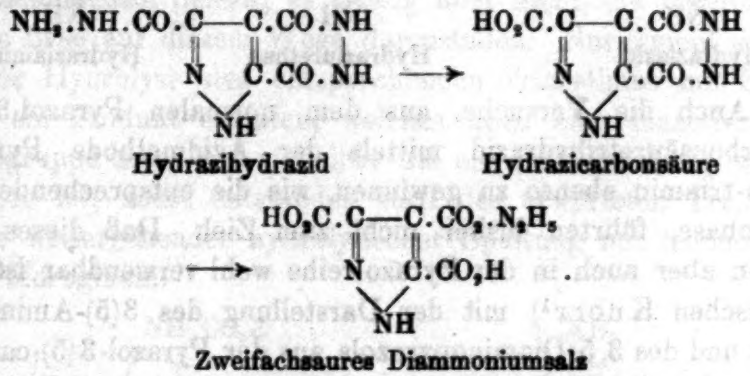
Als primäres Hydrazid liefert die Substanz ferner beim Schütteln der verdünnten salzsauren Lösung mit Aldehyden normale Kondensationsprodukte, z. B. mit Benzaldehyd die Verbindung



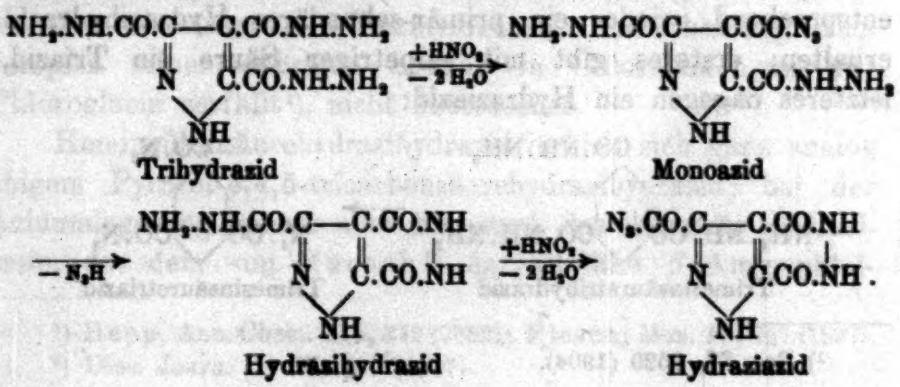
Auch bei längerem Kochen des Hydrazihydrazids mit verdünnten Mineralsäuren wird nur die primäre Hydrazidogruppe

[1]) Ann. Chem. 279, 188 (1894); vgl. aber auch Buchner u. von der Heide, Ber. 35, 31 (1902).

als Hydrazinsalz abgespalten; die so entstehende Hydrazicarbonsäure, welche, wie unten erwähnt, auch aus dem Hydraziazid durch Verseifung erhältlich ist, ist gleich allen cyclischen Hydraziden gegen verseifende Mittel äußerst beständig. Nur durch anhaltendes Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf höhere Temperatur wird auch die sekundäre Hydrazigruppe abgesprengt; aus der salzsauren Lösung scheidet sich dabei ein Teil der entstandenen Pyrazoltricarbonsäure trotz des großen Überschusses an Mineralsäure nicht in freiem Zustande, sondern als zweifach saures Diammoniumsalz neben Hydrazinbichlorid aus:

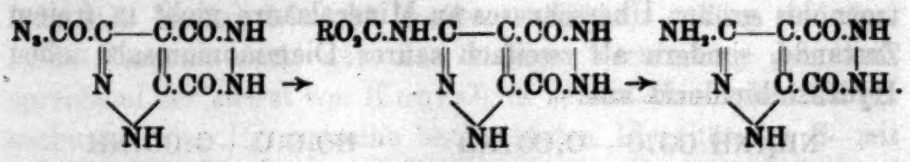


Durch salpetrige Säure wird Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäurehydrazihydrazid in das zugehörige, in Äther unlösliche Hydraziazid verwandelt; letzteres wird als Nebenprodukt, besonders wenn es an Nitrit oder Salzsäure fehlt, auch bei der Darstellung des Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäuretriazids erhalten, wohl unter Zwischenbildung eines Monoazids, das unter Abspaltung von 1 Mol. Stickstoffwasserstoff zunächst in das Hydrazihydrazid übergeht, entsprechend dem Schema:



Beim Lösen in Alkalien wird das Azid sofort verseift; aus der alkalischen Lösung fällt beim Ansäuern die so neben Stickstoffwasserstoff entstehende, schwer lösliche Pyrazolhydrazicarbonsäure aus.

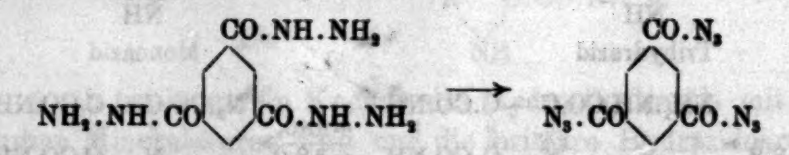
Durch Kochen mit Alkohol liefert das Hydraziazid in normaler Weise das entsprechende Hydraziurethan; aus letzterem aber durch Hydrolyse das erwartete Hydraziamin darzustellen, ist bis jetzt nicht gelungen:



Hydraziazid — Hydraziurethan — Hydraziamin

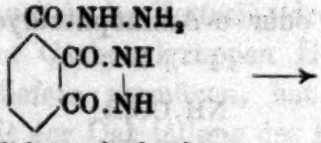
Auch die Versuche, aus dem normalen Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäuretrihydrazid mittels der Azidmethode Pyrazol-3,4,5-triamin ebenso zu gewinnen, wie die entsprechende Pyrazolinbase, führten bisher nicht zum Ziel. Daß dieses Verfahren aber auch in der Pyrazolreihe wohl verwendbar ist, hat inzwischen Knorr[1]) mit der Darstellung des 3(5)-Aminopyrazols und des 3,5-Diaminopyrazols aus der Pyrazol-3(5)-carbonsäure und der Pyrazol-3,5-dicarbonsäure nach der Curtiusschen Reaktion gezeigt.

Zu besonders bemerkenswerten Ergebnissen führte endlich die eingehende vergleichende Untersuchung über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Trimesinsäure- und Hemimellithsäureester, welche Herr Schmitz auf meine Veranlassung im hiesigen Institut ausgeführt hat. Während bei der Trimesinsäure nur ein primäres Trihydrazid entstand, wurde bei der Hemimellithsäure, der Nachbarstellung der Carboxylgruppen entsprechend, wieder ein primär-sekundäres Hydrazihydrazid erhalten; ersteres gibt mit salpetriger Säure ein Triazid, letzteres dagegen ein Hydraziazid:



Trimesinsäuretrihydrazid — Trimesinsäuretriazid

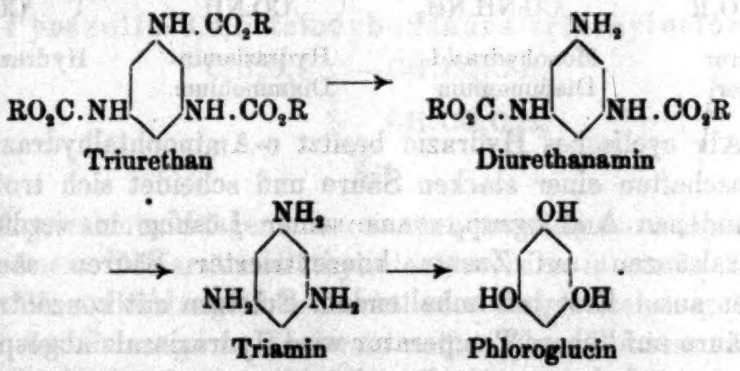
[1]) Ber. 37, 3520 (1904).



Hemimellithsäurehydrazihydrazid — Hemimellithsäurehydraziazid

Man kann somit allgemein sagen, daß nur diejenigen dreibasischen Säuren Hydrazihydrazide und Hydraziazide zu bilden imstande sind, welche zwei Carboxylgruppen in 1,2-Stellung enthalten.

Trimesinsäuretriazid sollte bei der Umlagerung schließlich s-Triaminobenzol liefern; es gelang aber nicht, die bereits bekannte Base auf diesem Wege darzustellen. Nur einmal wurde bei der Hydrolyse des entsprechenden Triurethans mit Salzsäure ein Produkt erhalten, welches noch eine diazotierbare Aminogruppe besaß und vielleicht als ein Diurethanamin anzusprechen ist; sonst entstanden statt des erwarteten Triamins infolge weitergehender hydrolytischer Spaltung nur Ammoniak und Phloroglucin:



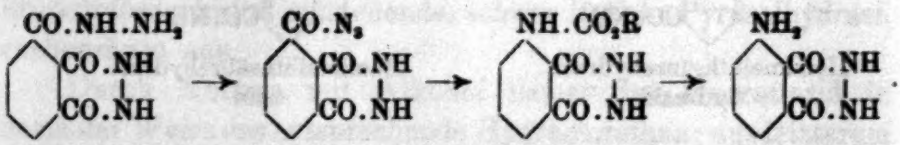
Triurethan — Diurethanamin — Triamin — Phloroglucin

Dieses negative Ergebnis kann bei der geringen Beständigkeit des salzsauren 1,3,5-Triaminobenzols, das schon beim Eindampfen seiner wäßrigen Lösung in Chlorammonium und Phloroglucin zerfällt[1]), nicht überraschen.

Hemimellithsäurehydrazihydrazid verhielt sich ganz analog obigem Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäurehydrazihydrazid; bei der Azidumlagerung konnte aber hier auch das erwartete Hydraziamin, das dem von Hoesch[2]) dargestellten β-Aminophtal-

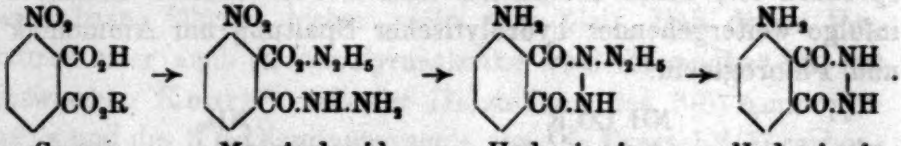
[1]) Hepp, Ann. Chem. 215, 349 (1882); Flesch, Mon. 18, 757 (1897).
[2]) Dies. Journ. [2] 76, 301 (1907).

hydrazid stellungsisomere α- oder o-Aminophtalhydrazid, tatsächlich isoliert werden:



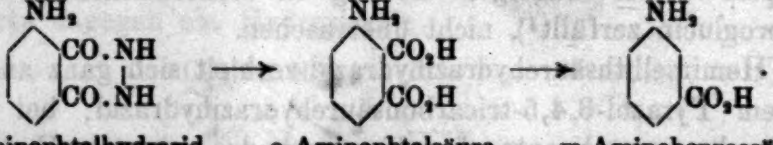
Hydrazihydrazid — Hydraziazid — Hydraziurethan — Hydraziamin

Dasselbe o-Aminophtalhydrazid haben neuerdings Semper und ich[1]) auf anderem Wege, von dem sauren o-Nitrophtalsäuremonoäthylester ausgehend, dargestellt; während dieser Ester mit Hydrazinhydrat in der Kälte das entsprechende saure Hydrazid bzw. dessen Diammoniumsalz liefert, entsteht mit überschüssigem Hydrazinhydrat in der Hitze unter gleichzeitiger Reduktion der Nitrogruppe unmittelbar das Diammoniumsalz des o-Aminophtalhydrazids, das schon mit Wasser in Hydrazin und das freie Hydraziamin dissoziiert:



Saurer Ester — Monohydrazid-Diammonium — Hydraziamin-Diammonium — Hydraziamin

Als cyclisches Hydrazid besitzt o-Aminophtalhydrazid die Eigenschaften einer starken Säure und scheidet sich trotz der vorhandenen Aminogruppe aus seiner Lösung in verdünnten Mineralsäuren auf Zusatz konzentrierter Säuren säurefrei wieder aus. Erst bei anhaltendem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf höhere Temperatur wird Hydrazinsalz abgespalten; die so zunächst entstehende salzsaure o-Aminophtalsäure verliert aber hierbei, wie auch in anderen Fällen[2]), 1 Mol. Kohlensäure und geht in salzsaure m-Aminobenzoesäure über:

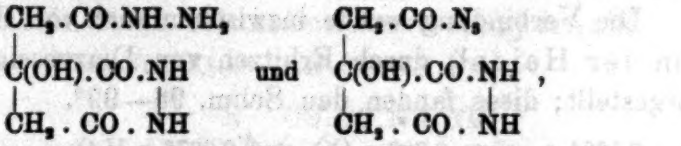


o-Aminophtalhydrazid — o-Aminophtalsäure — m-Aminobenzoesäure.

[1]) Ber. 46, 1162 (1913).

[2]) Faust, Ann. Chem. 160, 61 (1871); Miller, Ann. Chem. 208, 245 (1881).

Daß auch in der Fettreihe dreibasische Säuren bei Nachbarstellung der Carboxylgruppen Hydrazihydrazide und Hydraziazide zu liefern vermögen, hat Herr Sauvin[1]) im hiesigen Institut mit der Darstellung des Hydrazihydrazids und Hydraziazids der Citronensäure,



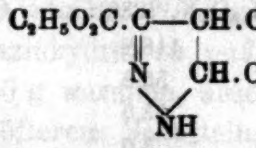
gezeigt. Über diese Untersuchung wird später in anderem Zusammenhang berichtet werden.

Im folgenden seien nunmehr die wichtigsten experimentellen Ergebnisse der Arbeiten der Herren Bourcart, Heynemann und Schmitz in Kürze mitgeteilt.

I. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Pyrazolin-3,4,5-tricarbonester.

[Nach Versuchen von Edmund Bourcart.[2])]

Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-triäthylester,



Äquivalente Mengen von reinem Diazoessigsäureäthylester[3]) und reinem Fumarsäurediäthylester[4]) werden in einem Kolben unter Wasserkühlung über Nacht oder länger stehen gelassen, wobei das Gemenge zu einer rein weißen Krystallmasse erstarrt. Ohne Wasserkühlung verläuft die Reaktion zu stürmisch. Das von Buchner und Witter[5]) für die Darstellung des Methyl-

---

[1]) Frédéric Sauvin, „Über das Hydrazid der Citronensäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1904. Druck von K. Rössler.

[2]) Edmund Bourcart, „Über die Überführung des Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-triäthylesters in Pyrazolin-3,4,5-triamin". Inaug.-Diss. Heidelberg 1900. Druck von J. Hörning.

[3]) Siedepunkte: 52° bei 12 mm, 49° bei 10 mm und 45° bei 9 mm.

[4]) 100 g Fumarsäure wurden durch zweistündiges Kochen mit 400 g absol. Alkohol und 20 g konz. Schwefelsäure esterifiziert. Siedepunkt: 99° bei 12 mm. Ausbeute fast quantitativ.

[5]) Ann. Chem. 273, 239 (1893).

esters angegebene Verfahren, Erhitzen der Komponenten in Ligroin, ist für den Äthylester weniger geeignet, da dieser nach dem Eindampfen des Ligroins nur langsam auskrystallisiert. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man farblose, kurze Nadeln, welche bei 97° schmelzen.

Die Verbindung wurde inzwischen auch von Buchner und von der Heide[1]) durch Erhitzen von Diazoessigester allein dargestellt; diese fanden den Schm. 98—99°.

0,1664 g gaben 0,308 g CO_2 und 0,0976 g H_2O.
0,2975 g gaben 26 ccm N bei 18° und 756 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_6N_2$ (286):		Gefunden:
C	50,35	50,48 %
H	6,29	6,52 „
N	9,79	10,04 „ .

Die Dichte (d) wurde im Pyknometer durch Wasserverdrängung bestimmt und daraus nach der Methode von J. Traube[2]) das Molekulargewicht (m).

0,4380 g verdrängten bei 22° 0,3620 g Wasser, entspr. 0,3628 ccm; also $d = 1{,}2073$.

Molekularvolumen.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_6N_2$ (286):			Gefunden:
C_{12}	9,9 · 12	118,8	
H_{18}	3,1 · 18	55,8	
O_6	5,5 · 6	33,0	
N_2^{III}	1,5 · 2	3,0	
Covolumen		26,1	$\frac{m}{d} = 236{,}9$
		237,1	
Doppelbindung . . .		1,7	
		235,4	

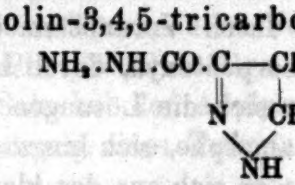
Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäuretriäthylester löst sich mäßig leicht in heißem Alkohol, Xylol, Ligroin, Benzol, Aceton und Äther, in Chloroform dagegen schon in der Kälte. In kaltem Wasser unlöslich, wird die Substanz auch von siedendem Wasser nur in Spuren aufgenommen. Die anisotropen Prismen zeigen zwischen gekreuzten Nicols die Auslöschung ausnahmslos den krystallographischen Elementen parallel, geben ein optisch zwei-

[1]) Ber. 34, 345 (1901); vgl. dazu Darapsky, Ber. 43, 1112 (1910).
[2]) Vgl. dazu H. Biltz, Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung, S. 151 ff.

achsiges Bild und gehören daher wahrscheinlich dem rhombischen System an.

Mit p-Diazotoluolsulfat verbindet sich der Ester in der Kälte zu einem roten, in Säuren löslichen Farbstoff.

Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-trihydrazid,



$NH_2.NH.CO.C—CH.CO.NH.NH_2$

$N \quad CH.CO.NH.NH_2$

NH

Bringt man äquimolekulare Mengen von fein gepulvertem Pyrazolintricarbonsäuretriäthylester und Hydrazinhydrat zusammen, so färbt sich das Gemisch unter spontaner Erwärmung rot. In nicht zu konzentrierter alkoholischer Lösung erhält man dagegen leicht ein rein weißes Produkt, das am besten folgendermaßen dargestellt wird:

Eine heiße Lösung von 10 g Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäuretriäthylester in 30 g Alkohol wird in eine kalte Lösung von 10 g Hydrazinhydrat in ca. 200 g absolutem Alkohol gegossen und etwa eine Stunde lang stehen gelassen. Dabei scheidet sich ein farbloser, starker Niederschlag ab. Man setzt dann weitere 5 g Hydrazinhydrat zu und gleich darauf wieder 10 g Ester, gelöst in 30 g warmem, absolutem Alkohol, läßt wieder stehen usf. unter öfterem Schütteln, bis der Niederschlag zum dichten Brei geworden ist. Dieser wird am anderen Tage abgesaugt, öfter mit Alkohol und dann mit Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene, rein weiße Produkt ist fast reines Pyrazolintricarbonsäuretrihydrazid. Da die Verbindung sich beim Umkrystallisieren leicht zersetzt, wurde das Rohprodukt analysiert.

0,1386 g gaben 0,159 g CO_2 und 0,072 g H_2O.
0,0885 g gaben 37 ccm N bei 25° und 745 mm.

Berechnet für $C_6H_{10}O_3N_8$ (244):		Gefunden:
C	29,51	31,29 %
H	4,92	5,77 „
N	45,90	45,68 „ .

Bessere Zahlen konnten trotz wiederholter Analysen nicht erhalten werden. Aus der Analyse der Kondensationsprodukte mit Aldehyden geht aber hervor, daß obige Substanz in der Tat das Trihydrazid darstellt.

Beim Lösen des Rohproduktes in Wasser blieb stets eine geringe Menge eines unlöslichen Bestandteiles zurück. Aus der klar filtrierten Lösung wurde beim Eindampfen ein Produkt erhalten, welches ebenfalls keine scharfen Zahlen bei der Analyse ergab. Bei Krystallisationsversuchen aus ganz konzentrierter wäßriger Lösung durch Verdunsten an der Luft oder im Vakuum über Phosphorpentoxyd, durch Lösen in verdünntem Alkohol usw. färbten sich die Lösungen zunächst rot und lieferten dann meist nur amorphe, sich langsam absetzende Niederschläge. Dagegen schieden sich aus der klaren wäßrigen Lösung des Rohproduktes auf Zusatz von Alkohol bis zur Trübung nach ein- bis zweitägigem Stehen in geringer Menge bis zu 5 mm lange, etwas rötliche Nadeln ab, welche strahlenförmig gruppiert an den Wandungen des Gefäßes anhafteten. Diese Krystalle gaben bei der Analyse aber keine auf das Trihydrazid stimmende Zahlen.

Läßt man die vom Rohhydrazid abfiltrierte alkoholische Lösung einige Tage lang stehen, so scheidet sich noch ein geringer Niederschlag ab, der in Wasser fast völlig löslich ist und, unter dem Mikroskop betrachtet, aus Nadeln besteht. Dieses Produkt zeigte bei der Analyse sehr annähernd die Zusammensetzung des reinen Trihydrazids.

0,1435 g gaben 56 ccm N bei 14° und 755 mm.

Berechnet für $C_6H_{12}O_3N_8$ (244):		Gefunden:
N	45,90	45,61 %.

Pyrazolin-3, 4, 5-tricarbonsäuretrihydrazid färbt sich bei 130—140° gelb bis rot, wird dann immer dunkler und schmilzt bei 148° unter Zersetzung. Es ist unlöslich in Äther, Alkohol, Ligroin, Benzol, Xylol, Anilin und Chloroform. In kaltem Wasser löst es sich spielend unter Abkühlung.

Erhitzt man das Trihydrazid in wäßriger Lösung 2—3 Tage lang auf dem Wasserbade, so tritt Ammoniakgeruch auf. Nach dem Wegkochen des Ammoniaks fällt beim Erkalten ein gelblicher, voluminöser Niederschlag aus, der sauer reagiert, sich in Alkalien löst und aus dieser Lösung mit Säuren wieder abgeschieden werden kann.

Salzsaures Salz. Scheidet sich aus einer ganz konzentrierten wäßrigen Lösung des Hydrazids auf Zusatz von möglichst kalter rauchender Salzsäure unter guter Kühlung als

weißer Niederschlag aus, welcher bei steigender Temperatur wieder in Lösung geht und so hygroskopisch ist, daß er beim Absaugen zu einer klebrigen, honigartigen Masse zusammenschrumpft. Auch das aus der konzentrierten salzsauren Lösung mit Alkohol gefällte Salz verschmiert beim Abfiltrieren und färbt sich beim Trocknen im Vakuum über Phosphorpentoxyd und Kali gelb. Wohl infolge dieser leichten Zersetzlichkeit zeigte das Salz bei der Analyse nur annähernd die erwartete Zusammensetzung eines Trihydrochlorids.

0,1325 g gaben 0,1449 g AgCl.

Berechnet für $C_6H_{12}O_3N_8$, 3 HCl (358,5):	$C_6H_{12}O_3N_8$, 2 HCl (317):
Cl 30,13	22,4 %

Gefunden: Cl 27,05 %.

Bei längerem Aufbewahren im verschlossenen Gefäß sintert das Salz zu roten Kugeln zusammen; diese hinterlassen beim Behandeln mit Wasser einen roten Rückstand, das Filtrat enthält neben Diammonium- auch Ammoniumchlorid. Die wäßrige Lösung des frisch bereiteten Salzes färbt sich schon in der Kälte und noch schneller beim Kochen gelb. Aus einer Lösung des Hydrazids in überschüssiger verdünnter Salzsäure fällt beim Kochen eine rote Substanz und aus dem Filtrat beim Erkalten ein gelbliches Produkt aus; letzteres ist in Ammoniak löslich und wird aus der ammoniakalischen Lösung durch Säuren wieder abgeschieden. Die salzsaure Mutterlauge enthält reichliche Mengen Hydrazinchlorid.

Sulfat und Nitrat entstehen auf Zusatz von Schwefelsäure bzw. Salpetersäure zur eiskalten, möglichst konzentrierten wäßrigen Lösung des Hydrazids und Ausfällen mit Alkohol als feste Niederschläge, die aber beim Abfiltrieren verschmieren.

Pikrat. Eine konzentrierte wäßrige Hydrazidlösung wird mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung überschichtet. Bei ruhigem Stehen scheidet sich das sehr schwer lösliche Pikrat langsam krystallinisch aus. In Alkohol ist es leichter löslich als in Wasser und bildet, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, kleine, gelbe Nadeln. Das Salz enthält auf 1 Mol. Hydrazid 3 Mol. Pikrinsäure.

I. 0,1754 g gaben 41,2 ccm N bei 20° und 751 mm.
II. 0,0652 g gaben 14,8 ccm N bei 19° und 748 mm.

	Berechnet für $C_{14}H_{21}O_{24}N_{17}$ (931):	Gefunden: I.	II.
N	25,56	26,55	25,67 % .

Doppelsalze des Hydrazids.

Natriumsulfatdoppelsalz. Fällt beim Zusammengießen äquimolekularer Mengen kalter möglichst konzentrierter Lösungen von Hydrazid und primärem Natriumsulfat als weißer, anisotroper Niederschlag aus. Das Salz ist nicht hygroskopisch. Bei längerem Aufbewahren nimmt es eine rötliche Färbung an.

Natriumphosphatdoppelsalz. Wird analog aus dem Hydrazid und Dinatriumphosphat als schwerlöslicher, farbloser, krystallinischer, anisotroper Niederschlag erhalten.

Platinchlorürdoppelsalz. Die wäßrige Hydrazidlösung wird mit Salzsäure angesäuert und mit Platinchlorid versetzt. Das Doppelsalz scheidet sich allmählich unter Stickstoffentwicklung als gelber Niederschlag aus. Das abgesaugte, mit Wasser öfters gewaschene und im Exsiccator getrocknete Produkt bildet ein in Wasser sehr schwer lösliches Pulver. Das Salz enthält auf 2 Mol. salzsaures Hydrazid 3 Mol. Platinchlorür.

0,126 g gaben 18,2 ccm N bei 28° und 753 mm.
0,1225 g gaben beim Glühen 0,0475 g Pt.

Berechnet für $C_{12}H_{30}O_6N_{16}Cl_{12}Pt_3$ (1505):		Gefunden:
N	14,88	15,7 %
Pt	38,87	38,77 „ .

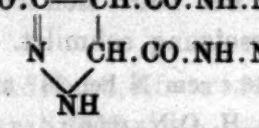
Cadmiumchloriddoppelsalz. Scheidet sich auch aus der verdünnten Lösung des Hydrazids auf Zusatz von Cadmiumchlorid als weißer, in Ammoniak löslicher Niederschlag aus und enthält ähnlich obigem Platinsalz auf 2 Mol. Hydrazid 3 Mol. Cadmiumchlorid.

0,0931 g gaben 17,8 ccm N bei 18° und 752 mm.
0,105 g gaben 0,0862 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{24}O_6N_{16}Cl_6Cd_3$ (1038,5):		Gefunden:
N	21,6	21,85 %
Cl	20,54	20,31 „ .

Löslich in heißen Mineralsäuren unter Abspaltung von Hydrazinsalz.

Tribenzal-pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-trihydrazid,

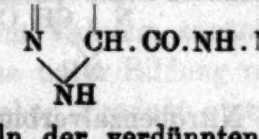


Die verdünnte, ca. 1prozentige, wäßrige Lösung des Hydrazids wird tropfenweise unter Schütteln mit Benzaldehyd versetzt, bis auf weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr ausfällt. Das rein weiße Produkt wird abgesaugt, mehrmals mit Wasser, mit Alkohol und dann mit Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Substanz ist in heißem Alkohol etwas löslich, konnte daraus aber nicht krystallinisch erhalten werden. Die Analyse wurde darum mit dem Rohprodukt ausgeführt.

0,0923 g gaben 0,2172 g CO_2 und 0,0422 g H_2O.
0,0587 g gaben 10,7 ccm N bei 15° und 758 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{24}O_3N_8$ (508):		Gefunden:
C	63,78	64,18 %
H	4,72	5,08 „
N	22,05	21,29 „ .

Tri-p-nitrobenzal-pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-trihydrazid,

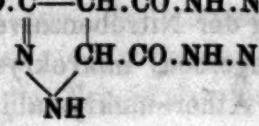


Wird durch Schütteln der verdünnten wäßrigen Lösung des Hydrazids mit einer alkoholischen Lösung von p-Nitrobenzaldehyd als weißer, flockiger Niederschlag erhalten und bildet nach dem Trocknen im Exsiccator ein äußerst leichtes, in Alkohol sehr schwer lösliches Pulver, welches beim Berühren oder Reiben mit dem Spatel stark elektrisch wird.

0,1481 g gaben 33,2 ccm N bei 30° und 751 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{21}O_9N_{11}$ (643):		Gefunden:
N	23,95	24,03 %.

Tri-o-oxybenzal-pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-trihydrazid,

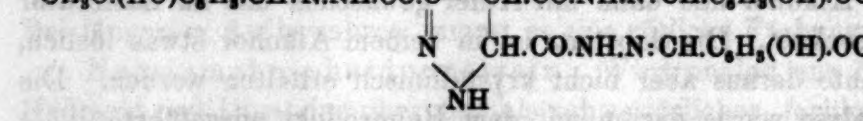


Gelblichweißes, lockeres Pulver, welches in heißem Alkohol schwer löslich ist, bei 130° sich rot färbt und bei höherem Erhitzen unter Zersetzung schmilzt.

0,0892 g gaben 16,4 ccm N bei 33° und 758 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{24}O_6N_8$ (556):	Gefunden:
N 20,14	19,55 %.

Trivanillal-pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-trihydrazid,

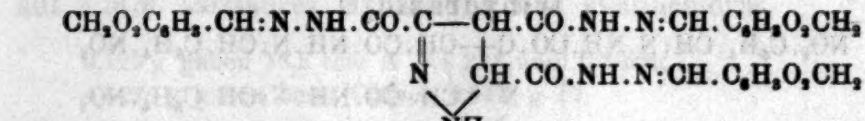


Schön gelbes, sehr leichtes, lockeres, in Alkohol und Äther lösliches Pulver. Schmilzt bei 139° unter Zersetzung.

0,1046 g gaben 15,5 ccm N bei 25° und 760 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{30}O_9N_8$ (646):	Gefunden:
N 17,34	16,53 %.

Tripiperonal-pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-trihydrazid,

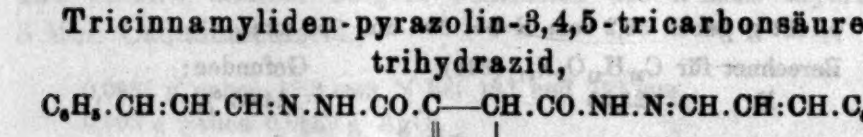


Wird wie die Nitrobenzalverbindung aus äquimolekularen Mengen Piperonal und Hydrazid als weißer Niederschlag erhalten.

0,0476 g gaben 7,3 ccm N bei 20° und 760 mm.

Berechnet für $C_{30}H_{24}O_9N_8$ (640):	Gefunden:
N 17,5	17,55 %.

Tricinnamyliden-pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-trihydrazid,

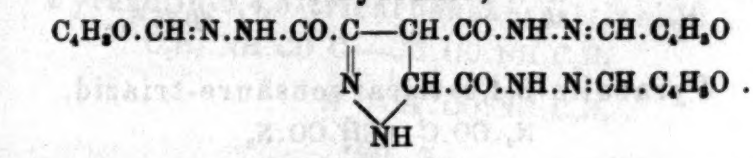


Bildet, analog der Nitrobenzalverbindung dargestellt, einen flockigen, citronengelben, mikrokrystallinen Niederschlag, der aus Alkohol oder Äther umkrystallisiert werden kann.

0,106 g gaben 18 ccm N bei 30° und 758 mm.

Berechnet für $C_{33}H_{30}O_9N_8$ (586):	Gefunden:
N 19,11	18,88 %.

Trifurfural-pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-trihydrazid,

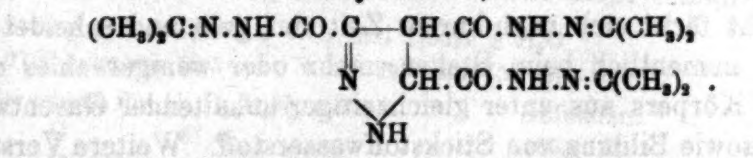


Farblose, in Alkohol lösliche Substanz, die wie die Nitrobenzalverbindung erhalten wird.

0,1608 g gaben 35 ccm N bei 30° und 758 mm.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_6N_8$ (478):	Gefunden:
N 23,38	23,56 %.

Triaceton-pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-trihydrazid,

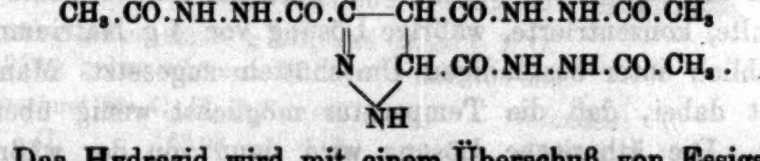


Bleibt beim Eindunsten einer Lösung des Hydrazids in überschüssigem Aceton im Vakuum zunächst als zähe, durchsichtige Masse zurück, die unter Bildung von Blasen allmählich zu einem leicht zerreiblichen Produkt eintrocknet.

0,1055 g gaben 28,5 ccm N bei 24° und 752 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{24}O_6N_8$ (364):	Gefunden:
N 30,77	29,96 %.

Triacetyl-pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-trihydrazid,



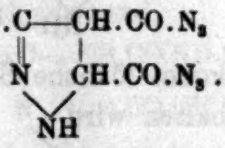
Das Hydrazid wird mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid gelinde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei es sich löst. Auf Zusatz von Äther zu der erkalteten Flüssigkeit fällt ein weißer Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Äther nachgewaschen wird, bis er nicht mehr nach Essigsäureanhydrid riecht. Man erhält so die Triacetylverbindung als farbloses,

in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform beinahe unlösliches Pulver. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz zwischen 100—130° rötlich und schmilzt gegen 140° unter Gasentwicklung.

0,0192 g gaben 5,4 ccm N bei 27° und 753 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O_6N_8$ (370):		Gefunden:
N	30,27	30,75 %.

Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-triazid,

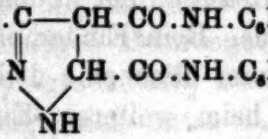


Versetzt man die Lösung des Trihydrazids in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure unter guter Kühlung nach und nach mit konzentrierter Natriumnitritlösung, so scheidet sich das Azid in dicken, weißen Wolken aus und wird beim Durchschütteln mit Äther von diesem aufgenommen. Die wäßrige Schicht färbt sich nach kurzer Zeit tief gelb und scheidet alsdann, namentlich beim Stehen, mehr oder weniger eines gelbroten Körpers aus unter gleichzeitiger anhaltender Gasentwicklung sowie Bildung von Stickstoffwasserstoff. Weitere Versuche zeigten, daß bei Anwendung überschüssiger Salzsäure (mehr als 3 Mol.) die Menge des rotgelben Nebenproduktes zurücktritt, ja verschwinden kann. Als bestes Verfahren wurde folgendes erkannt:

5 g Hydrazid werden mit einer Mischung von 6 g konzentrierter Salzsäure (37 prozent.) und 6 g Wasser in einem Kolben bis zur Lösung geschüttelt, die Flüssigkeit mit 100—200 ccm Äther überschichtet und in einer Kältemischung abgekühlt. Wenn die Temperatur etwa auf 0° gesunken ist, wird eine vorgekühlte, konzentrierte, wäßrige Lösung von 4 g Natriumnitrit allmählich unter beständigem Umschütteln zugesetzt. Man beachtet dabei, daß die Temperatur möglichst wenig über 0° steigt. Die ätherische Lösung wird dann von der wäßrigen Schicht getrennt, einigemal durch trockene Papierfilter gegossen und über Chlorcalcium mehrere Stunden lang stehen gelassen. Beim Eindunsten der trockenen ätherischen Lösung hinterbleibt das Azid als eine zähe, klebrige, durchsichtige, ölige Masse. Die Substanz ist im Vakuum stark flüchtig; so hinterlassen

verdünnte ätherische Lösungen beim Eindampfen im Vakuumexsiccator überhaupt keinen Rückstand. Auf dem Spatel erhitzt oder mit der Flamme berührt, explodiert das Azid mit scharfem Knall.

Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-trianilid,

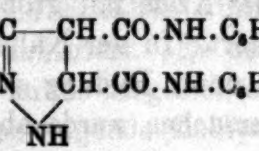


Scheidet sich aus der ätherischen Azidlösung auf Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Anilin nach und nach als farbloser Niederschlag ab. Dieser wird abgesaugt und wiederholt mit Äther gewaschen. In heißem Wasser, Alkohol, Eisessig und Chloroform ist das Anilid nur sehr schwer löslich. Durch Umlösen aus Chloroform erhält man eine schneeweiße, faserige, amorphe Masse, die bei 300° noch nicht schmilzt.

0,1380 g gaben 0,3380 g CO_2 und 0,0693 g H_2O.
0,0709 g gaben 10,5 ccm N bei 26° und 757 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{21}O_3N_5$ (427):		Gefunden:
C	67,45	66,80 %
H	4,92	5,58 „
N	16,39	16,37 „ .

Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-tri-p-toluidid,



Wird analog dem Anilid als farbloser, amorpher Niederschlag erhalten und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse.

0,1300 g gaben 0,3268 g CO_2 und 0,0888 g H_2O.
0,1252 g gaben 17,6 ccm N bei 30° und 754 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{27}O_3N_5$ (469):		Gefunden:
C	69,08	68,56 %
H	5,76	7,59 „
N	14,93	15,13 „ .

Pyrazolin-3,4,5-tricarbaminsäure-triäthylester.

Die eingeengte ätherische Azidlösung wurde mit etwa der doppelten Menge über Kalk destilliertem Alkohol am Rückfluß-

kühler 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbade gekocht. Das entweichende Gas wurde durch Silbernitratlösung und Barytwasser geleitet und dann in einem Meßzylinder aufgefangen. Während der Gasentwicklung trübte sich die Silbernitratlösung nicht — Abwesenheit von Stickstoffwasserstoffsäure —, und nur gegen Ende der Reaktion fiel in dem Barytwasser etwas kohlensaures Baryum aus. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung bei 40° im Vakuum blieb eine dicke, zähe, hellbraune Masse zurück, welche beim weiteren Eintrocknen blasig erstarrte. Dieses rohe Urethan ist in Alkohol leicht löslich, in Toluol, Xylol, Ligroin, Äther, Benzol oder Chloroform ganz unlöslich. Aus heißem Alkohol krystallisiert die Substanz nach dem Abkühlen nicht wieder aus, und beim Eindunsten erhält man die ursprüngliche, glasige Masse zurück. Auch beim Versetzen der alkoholischen Flüssigkeit mit Wasser oder aus einer Lösung in viel heißem Wasser fällt das Urethan nach dem Abkühlen nur amorph aus und konnte darum nicht rein erhalten werden. Die Verbindung löst sich sehr leicht in konzentrierten, auch schon in verdünnten Mineralsäuren.

Beim Versuche, durch gelindes Erhitzen der ätherischen Azidlösung mit viel Wasser auf dem Wasserbade den entsprechenden Harnstoff darzustellen, explodierten nach dem Verdunsten des Äthers die auf dem Wasser schwimmenden, öligen Tropfen des Azids mit großer Heftigkeit. Der Apparat wurde zerschmettert. In der Kälte zersetzt sich das Azid mit Wasser langsam unter Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure. Von weiteren Versuchen wurde abgesehen.

Salzsaures Pyrazolin-3,4,5-triamin.

I. Das im Vakuum getrocknete rohe Urethan (1 Mol.) wurde mit ca. 20 prozent. Salzsäure (3 Mol. HCl) im geschlossenen Rohre 2 Stunden lang auf 120° erhitzt. Nach dem Öffnen entwich lebhaft Gas, das Barytwasser trübte (Kohlensäure) und chloroformartig roch (Chloräthyl?). Der Rohrinhalt, eine braunrote Flüssigkeit, hinterließ beim Eindampfen einen hellbraunen Rückstand. Letzterer wurde abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen.

Die Substanz war in Wasser schwer löslich, leichter in Alkohol oder konzentrierter Salzsäure. Die wäßrige Lösung

gab mit Silbernitrat keinen Niederschlag. Die Verbindung war also kein salzsaures Salz. Die Lösung gab ferner mit p-Diazotoluolsulfat keine Pyrazolinreaktion. Ebensowenig wurde nach dem Diazotieren Farbstoffbildung mit Resorcin beobachtet.

Das Filtrat von diesem Körper wurde im Vakuum zur Trockene gebracht und der krystallinische Rückstand durch Lösen in Wasser von schmierigen Beimengungen befreit. Die Lösung gab, mit Benzaldehyd geschüttelt, Benzaldazin, enthielt also Hydrazinsalz. Dies zeigt, daß unter den gegebenen Bedingungen der Pyrazolinkern wenigstens teilweise angegriffen wird. Die mittels Äther vom überschüssigen Benzaldehyd und Benzaldazin befreite Flüssigkeit hinterließ beim Eindunsten fast reines Chlorammonium, das als Platinsalmiak identifiziert wurde.

II. Das aus 5 g Hydrazid erhaltene Urethan wurde in der drei- bis vierfachen Menge konzentrierter Salzsäure gelöst und im Fraktionierkolben auf dem Wasserbade 24—36 Stunden lang auf 60—70° erhitzt, bis das entweichende Gas nach dem Waschen mit Wasser in einer Vorlage mit Barytwasser nur noch Spuren von kohlensaurem Baryt erzeugte. Die so entstandene rotbraune Lösung wurde wie in I behandelt. Dabei wurden ca. 0,4 g des beschriebenen, schwer löslichen, hellbraunen Körpers erhalten. Das Filtrat von diesem wurde wieder im Vakuum eingedampft. Der Rückstand war in heißem Alkohol zum Teil löslich. Nach dem Erkalten wurde der in Alkohol unlösliche farblose Anteil abfiltriert. Er bestand aus reinem Chlorammonium (1 g); das daraus dargestellte Ammoniumplatinchlorid gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1376 g gaben beim Glühen 0,0600 g Pt.

Berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$ (443):	Gefunden:
Pt 43,92	43,60 %.

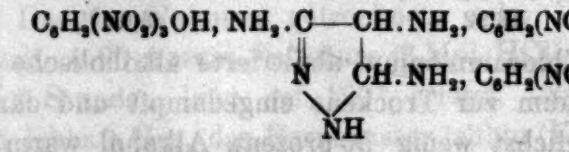
Die vom Chlorammonium abfiltrierte alkoholische Lösung wurde im Vakuum zur Trockene eingedampft und dann noch einmal in möglichst wenig 50prozent. Alkohol warm gelöst. Dabei blieb kein Rückstand von Chlorammonium mehr übrig. Beim Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit zu einer durchsichtigen Gallerte, die weder durch Abkühlen noch durch 14-tägiges Stehen oder langsames Verdunsten des Alkohols im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht werden konnte. In Wasser war diese Gallerte leicht löslich. Die

wäßrige Lösung zersetzte sich beim Einengen schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung des oben erwähnten gelbbraunen Körpers und unter reichlicher Bildung von Chlorammonium. Die frisch bereitete Gallerte gab in salpetersaurer Lösung beim Versetzen mit Silbernitrat einen dicken Niederschlag von Chlorsilber. Mit Benzaldehyd geschüttelt, schieden sich Spuren von Benzaldazin aus. Die konzentrierte Lösung lieferte mit Eisenchlorid eine weinrote Färbung. Oxalsäure erzeugte keinen Niederschlag. Beim Abdestillieren der alkalisch gemachten Lösung der Gallerte ging mit den Wasserdämpfen nur Ammoniak über. Dieses wurde als Platinsalmiak charakterisiert. Durch Kochen mit Tierkohle konnte die rotbraune wäßrige Lösung der Gallerte bis auf gelb entfernt werden.

Daß diese Gallerte das erwartete salzsaure Pyrazolin-3,4,5-triamin in der Tat enthält, geht aus der im folgenden näher beschriebenen Überführung in das entsprechende reine Pikrat mit Sicherheit hervor. Versuche, aus der wäßrigen Lösung des rohen salzsauren Salzes durch Einwirkung von cyansaurem Kali oder durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge andere krystallisierende Derivate des Triamins zu gewinnen, ergaben nur unerquickliche, harzige Produkte.

III. Zu den nachstehenden Versuchen wurden salzsaure Aminlösungen angewandt, welche durch einstündiges Erhitzen des Urethans mit überschüssiger, konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 100° erhalten waren. Im übrigen wurden dieselben wie unter II behandelt.

Pyrazolin-3,4,5-triamin-tripikrat,



3 g wie oben angegeben möglichst gereinigtes salzsaures Pyrazolin-3,4,5-triamin werden in 100 g Wasser gelöst und mit einer warmen Lösung von 12 g Natriumpikrat in 100 g Wasser allmählich versetzt. Das Pikrat fällt dabei als Öl aus, das nach und nach krystallinisch erstarrt. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus warmem Wasser wird das Salz

rein erhalten. Leider geht dabei viel Substanz verloren. Schmelzpunkt gegen 180° unter Braunfärbung und Zersetzung.

I. 0,1291 g gaben 0,1475 g CO_2 und 0,0448 g H_2O.
0,2460 g gaben 50,5 ccm N bei 9° und 752 mm.
II. 0,1292 g gaben 0,1474 g CO_2.
0,0477 g gaben 10,5 ccm N bei 27° und 757 mm.
III. 0,1113 g gaben 22,7 ccm N bei 10° und 762 mm.

	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_{21}N_{14}$ (802):	Gefunden: I.	II.	III.	
C	31,42	31,16	31,12	—	%
H	2,24	3,86	—	—	„
N	24,44	24,43	24,20	24,49	„ .

Das Pikrat krystallisiert aus Wasser in gelben, kurzen und flachen Nadeln. Diese sind anisotrop und pleochroitisch, schwach strohgelb und hellgrün. Die meisten Krystalle löschen deutlich schief zur Längsrichtung aus. Da aber auch hie und da gerade Auslöschung erscheint, so sind die Nädelchen wohl als monoklin aufzufassen. Bei einzelnen Krystallen konnte ein zweiachsiges Bild beobachtet werden. Das Salz löst sich in kaltem, wie in heißem Wasser ziemlich gleich schwer; 1 Teil erfordert zur Lösung 140 Teile Wasser von 20°. Auch in heißem Alkohol ist es löslich, in Äther dagegen kaum.

Die Dichte (d) wurde im Pyknometer durch Verdrängung von Xylol bestimmt und hieraus nach der Methode von J. Traube (vgl. S. 48, Anm. 2) das Molekulargewicht (m).

0,7140 g verdrängten bei 22° 0,8499 g Xylol vom spez. Gew. 0,86086, entsprechend 0,4064 ccm; also $d = 1{,}757$.

Molekularvolumen.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_{21}N_{14}$ (802):		Gefunden:
C_{21}	9,9 · 21	207,9
H_{18}	3,1 · 18	55,8
$O_3(OH)$	2,3 · 3	6,9
$O_{18}(NO_2)$	5,5 · 18	99,0
N_2^{III}	1,5 · 2	3,0
$N_{12}(NO_2)$	8,5 · 12	102,0
Covolumen		26,5
Sa.		501,1
3 Benzolringe	8,1 · 3	24,3
10 Doppelbindungen	1,7 · 10	17,0
Sb.		41,3

$\frac{m}{d} = 456{,}4$

Sa. — Sb. = 501,1 — 41,3 = 459,8

Auf dem gewöhnlichen Wege der Gefrierpunktserniedrigung einer wäßrigen Lösung konnte wegen der geringen Löslichkeit und der eintretenden Dissoziation das Molekulargewicht nicht in zuverlässiger Weise ermittelt werden.

Versuche, aus dem Pikrat die freie Base bzw. reines Hydrochlorid darzustellen.

Das Pikrat wurde mit einem kleinen Überschuß 10-prozent. Schwefelsäure übergossen, die hellgelb gewordene Substanz abfiltriert und das Filtrat 6—10 mal mit Äther geschüttelt, bis keine Pikrinsäure mehr aufgenommen ward. Letzteres erkennt man daran, daß ein Seidenfaden von der ätherischen Lösung nicht mehr gelb gefärbt wird. Die von Pikrinsäure befreite, farblose Flüssigkeit ward mit Barytwasser gefällt und das ausgeschiedene Baryumsulfat abfiltriert. Aus der so erhaltenen Lösung der freien Base ließ sich diese weder mit Äther, noch mit Benzol oder Chloroform ausschütteln. Bei dem Versuch, das Amin mit Wasserdampf überzutreiben, gab das Destillat nach dem Ansäuern und Eindampfen nur Chlorammonium, während der Rückstand nunmehr die Knorrsche Pyrazolinreaktion zeigte. Auch beim völligen Eindunsten der wäßrigen Aminlösung über Phosphorpentoxyd entwich Ammoniak; als Rückstand hinterblieben Spuren eines bräunlich-gelben Körpers, aus welchem kein einheitliches Produkt isoliert werden konnte. Die verdünnte, wäßrige Lösung der Base lieferte mit Quecksilberchlorid und mit Cadmiumchlorid weiße, in Wasser schwer lösliche, amorphe Niederschläge. Die mit Silbernitrat entstehende Fällung färbte sich beim Erwärmen dunkel.

Dunstet man die Lösung der freien Base im Vakuum mit Salzsäure ein, so ist das zurückbleibende salzsaure Pyrazolintriamin stets mit etwas Chlorammonium verunreinigt. Auch die aus dem reinen Pikrat durch Zerlegung mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure erhaltene und von der Pikrinsäure befreite Lösung hinterläßt, im Vakuum eingedampft, eine farblose, lackartige, in Wasser leicht lösliche Masse, welche stets Spuren von Chlorammonium enthält. Beide Produkte gaben aber nach dem Diazotieren mit Resorcin in alkalischer Lösung die gleiche Farbstoffbildung wie das ursprüngliche, aus dem Urethan erhaltene rohe Hydrochlorid.

Diazotierung des Pyrazolin-3,4,5-triamins und Farbstoffbildung der diazotierten Lösung mit Resorcin und β-Naphtol.

Zu nachstehenden Versuchen diente eine durch Tierkohle entfärbte Lösung des rohen salzsauren Pyrazolintriamins (S. 60). Diese wurde in der Kälte mit Natriumnitritlösung versetzt, bis Jodkaliumstärkepapier beim Betupfen eben blau wurde, und dann in eine alkalisch gemachte, wäßrige Resorcinlösung eingetragen. Die Mischung färbte sich tiefrotbraun. Durch vorsichtigen Zusatz von verdünnten Säuren wurde daraus ein flockiger, brauner Niederschlag abgeschieden, der im Überschuß von Säure sich wieder auflöste. Am besten fällt man daher durch Einleiten von Kohlendioxyd den Farbstoff aus. Dieser wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Kohlendioxyd wieder abgeschieden. Er bildete so ein dunkelbraunes Pulver, welches keine krystallinische Struktur zeigte und in Alkohol oder Benzol ganz unlöslich war.

In gleicher Weise lieferte die diazotierte Lösung des salzsauren Amins mit β-Naphtol in alkalischer Lösung eine tief weinrot gefärbte Flüssigkeit, aus der sich beim Einleiten von Kohlendioxyd ein dunkelbrauner Niederschlag absetzte. Diese Farbstoffe wurden noch nicht genauer untersucht.

Nebenprodukt bei der Darstellung des Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-trihydrazids.

Das durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäuretriäthylester in alkoholischer Lösung gewonnene rohe Trihydrazid enthält stets eine geringe Menge eines in Wasser unlöslichen Körpers (vgl. S. 50). Von letzterem entsteht um so mehr, je höher die Temperatur und die Konzentration der Reaktionsflüssigkeit gehalten wird. Zur Entfernung des beigemengten Trihydrazids wird das Rohprodukt wiederholt mit Wasser gewaschen und dann im Exsiccator getrocknet. Das so erhaltene weiße Pulver ist in allen Lösungsmitteln unlöslich und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,078 g gaben 29,8 ccm N bei 22° und 759 mm, entsprechend 43,22% N.

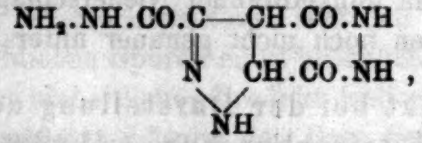
II. 0,1147 g gaben 41,4 ccm N bei 7° und 752 mm, entsprechend 43,32% N.

Von verdünnten Mineralsäuren sowie auch von Essigsäure wird die Substanz leicht aufgenommen. Die Lösung in verdünnter Salzsäure gibt beim Schütteln mit Benzaldehyd neben wenig gelbem, ätherlöslichem Benzaldazin vom Schm. 93° eine rein weiße, in Äther unlösliche Benzalverbindung. Diese schmolz über 220° unter Zersetzung und konnte nicht umkrystallisiert werden. Die Analyse wurde darum mit dem Rohprodukt ausgeführt.

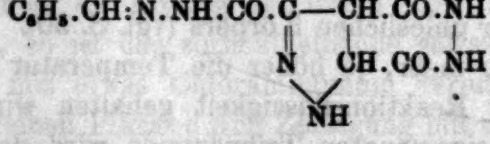
I. 0,1001 g gaben 0,2124 g CO_2 und 0,0495 g H_2O, entsprechend 57,87% C und 5,50% H.
0,1055 g gaben 21 ccm N bei 19° und 755 mm, entsprechend 22,73% N.

II. 0,1638 g gaben 32,2 ccm N bei 23° und 755 mm, entsprechend 22,01% N.

Eine Formel läßt sich aus diesen Zahlen nicht berechnen. Da indessen in der Reihe des Pyrazols neben dem normalen Trihydrazid ein ähnliches Nebenprodukt erhalten und mit Sicherheit als Hydrazinsalz eines Hydrazihydrazids erkannt wurde (s. S. 40), dürfte entsprechend in obigem Falle das ursprüngliche Produkt als ein Gemenge von freiem Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-hydrazi-hydrazid,



mit dessen Diammoniumsalz und das daraus mit Benzaldehyd neben Benzaldazin entstehende Benzalprodukt als Benzal-pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-hydrazi-hydrazid,



zu betrachten sein, wenn es auch nicht gelang, diese Verbindungen in reinem Zustande darzustellen.

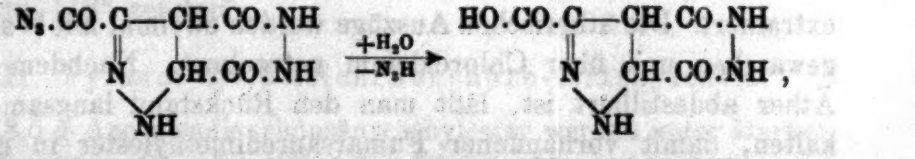
Nebenprodukt bei der Darstellung des Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäure-triazids.

Wie bereits S. 56 erwähnt, entsteht neben dem Azid besonders dann, wenn es an Säure fehlt und das Azid nicht so-

fort ausgeäthert wird, in der wäßrigen Flüssigkeit ein hellorangefarbiger Niederschlag, der beim längeren Stehen dunkler wird. Dieses Produkt ist in kaltem Wasser, Äther, Alkohol, Benzol oder Chloroform fast unlöslich. Von verdünnten Säuren wie auch Alkalien wird die Substanz sofort gelöst.

Die Lösung der Substanz in Schwefelsäure oder Salzsäure färbt Holzstoff intensiv orangegelb. Durch andauerndes Kochen mit starken Mineralsäuren wird nach und nach Diammoniumsalz abgespalten. Die ammoniakalische Lösung gibt mit Chlorbaryum einen weißen Niederschlag und mit Silbernitrat ein unlösliches unbeständiges Silbersalz, welches schon beim Stehen reduziert wird. Mit Eisenchlorid färbt sich die Lösung intensiv braunviolett. Die Lösung in kohlensaurem Natron entfärbt Kaliumpermanganat unter Entwicklung von Stickstoff. Mit p-Diazotoluolsulfat zeigt die alkalische Lösung Farbstoffbildung.

Die Natur dieses Nebenproduktes wurde nicht mit Sicherheit erkannt. Die Bildung einer ähnlich schwer löslichen Substanz bei der Darstellung des entsprechenden Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäuretriazids (s. S. 72 u. 81) macht es indessen wahrscheinlich, daß obiges Nebenprodukt als ein Hydrazi-azid anzusprechen ist. Mit dieser Annahme steht die Zusammensetzung des amorphen Niederschlags im Einklang, den die alkalische Lösung des Körpers bei schwachem Ansäuern lieferte; für die so aus dem Hydrazi-azid durch Verseifung entstehende Pyrazolin-3,4,5-hydrazi-carbonsäure,



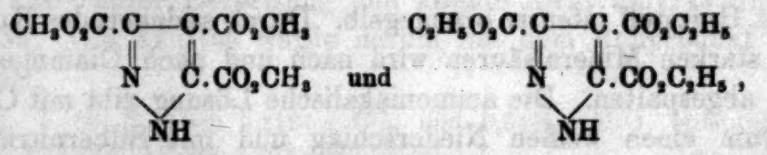
$C_6H_6O_4N_4$ (198), berechnen sich 28,3% N, während bei zwei Stickstoffbestimmungen 27,9 bzw. 27,7% N gefunden wurden.

Das gleiche Hydraziazid sollte nach dieser Auffassung auch aus dem früher beschriebenen Nebenprodukt bei der Darstellung des Trihydrazids erhältlich sein. Letzteres gab in der Tat mit salpetriger Säure ein Azid, das sich mit ätherischer Anilinlösung in üblicher Weise weiter in ein Anilid überführen ließ, aber mit obiger Substanz nicht identifiziert wurde.

II. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Pyrazol-3,4,5-tricarbonester.

[Nach Versuchen von **Ludwig Hans Heynemann.**[1])]

Der neutrale Methyl- und Äthylester der Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure,



wurde nach **Buchner**[2]) durch Kondensation von Diazoessigester und Acetylendicarbonester gewonnen.

Darstellung des Acetylendicarbonsäureesters.

I. Methylester der Acetylendicarbonsäure.[3])

Wird aus dem nach den Angaben von **Baeyer**[4]) aus Dibrombernsteinsäure bereiteten sauren Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure nach einer gütigen Privatmitteilung von Herrn Prof. E. **Buchner** am besten folgendermaßen dargestellt:

100 g konzentrierte Schwefelsäure werden unter Abkühlen in 150 g Methylalkohol eingetragen. Nach dem Erkalten fügt man unter öfterem Umschütteln 50 g saures acetylendicarbonsaures Kalium hinzu und kocht 3 Stunden lang am Rückflußkühler. Die erkaltete Flüssigkeit wird sodann vom festen Salz abgegossen, das Salz mit 300 ccm Wasser durchgeschüttelt, die Lösungen vereint und unter dem Abzuge mit Äther viermal extrahiert. Die ätherischen Auszüge werden zweimal mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nachdem der Äther abdestilliert ist, läßt man den Rückstand langsam erkalten, damit vorhandener Fumarsäuredimethylester in möglichst großen Krystallen sich abscheidet. Schließlich wird in Eiswasser gestellt, durch Glaswolle filtriert und das Filtrat im Vakuum destilliert. Die Fraktion 95—115° bei 15 mm

---

[1]) **Ludwig Hans Heynemann**, „Über das Hydrazid der Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure". Inaug.-Dissertation Heidelberg 1901. Druck von A. Molling & Co., Hannover.

[2]) Ber. 22, 842 (1889); Ann. Chem. 273, 252 (1893).

[3]) **Bandrowsky**, Ber. 15, 2694 (1882).

[4]) Ber. 18, 677, 2269 (1885).

Druck ist zur Kondensation mit Diazoessigester genügend rein. Ausbeute: 33% des Kaliumsalzes, während nach der Theorie 93% zu erwarten wären.

II. Äthylester der Acetylendicarbonsäure.[1])

Saures acetylendicarbonsaures Kalium wird nach der Methode von Baeyer[2]) mit einem großen Überschuß 40prozent. Schwefelsäure zersetzt, die abgeschiedene Fumarsäure abfiltriert und das Filtrat mit Äther 15—20mal extrahiert. Die ätherische Lösung wird durch Abdestillieren konzentriert und dann freiwillig verdunsten gelassen. Durch Trocknen der abgeschiedenen Krystalle im Vakuumexsiccator erhält man die wasserfreie Acetylendicarbonsäure vom F. P. 175°. 10 g der Säure wurden durch Kochen mit 30 g Alkohol und 4—5 g konzentrierter Schwefelsäure esterifiziert. Der Äthylester siedet bei 120—122° unter 27 mm Druck.

Darstellung des Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäureesters.

I. Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-trimethylester.[3])

Gleiche Moleküle Acetylendicarbonsäuremethylester und Diazoessigsäuremethylester werden unter Kühlung gemischt und mit ein bis zwei Volumina Äther versetzt. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Äthers scheidet sich das Kondensationsprodukt in farblosen Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser oder Methylalkohol den angegebenen Schmp. 118° zeigten.

II. Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-triäthylester.

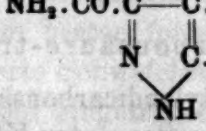
8,5 g Acetylendicarbonsäureäthylester werden unter starker Kühlung tropfenweise mit 5,7 g Diazoessigsäureäthylester versetzt und das Reaktionsgemisch 2—3 Tage in der Kältemischung stehen gelassen. Dabei wird die ganze Masse fest, und man erhält so 12—13 g Pyrazoltricarbonsäuretriäthylester. Sind die angewandten Ester nicht ganz rein, so dauert es oft 8 Tage und länger, bis die Masse erstarrt; man gibt darum vorteilhaft

[1]) Michael, dies. Journ. [2] 46, 224 (1892).
[2]) Ber. 18, 677 (1885).
[3]) Buchner, Ber. 22, 842 (1889); Ann. Chem. 273, 252 (1893).

von vornherein einige Krystalle des Kondensationsproduktes zum Impfen hinzu. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol oder heißem Wasser erhält man den Körper rein in Form derber Krystalle oder Nadeln vom F. P. 68°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, schwer in Äther und heißem Wasser. Mit p-Diazotoluolsulfat vereinigt sich der Ester in der Kälte gleich anderen Pyrazolderivaten zu einem in Säuren löslichen, hellroten Farbstoff.

Die Verbindung wurde inzwischen auf anderem Wege, durch Oxydation von Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäuretriäthylester mittels Brom, von Buchner und von der Heide[1]) dargestellt. Nach diesen enthält die aus Wasser umkrystallisierte Substanz 1 Mol. Krystallwasser und schmilzt bei 71°, bzw. wasserfrei bei 91°. Für die praktische Darstellung des Esters ist das Verfahren von Buchner und von der Heide bedeutend bequemer, da hiernach nur Diazoessigester erforderlich ist.

Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-triamid,

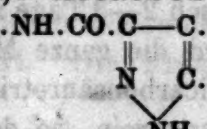


0,3 g obigen Esters werden mit 2 ccm konzentriertestem wäßrigen Ammoniak versetzt. Beim Stehen löst sich der Ester allmählich auf, dann scheidet sich das Amid als weißer, krystallinischer Niederschlag aus. Die Substanz ist in Alkohol, Äther sowie in kaltem Wasser unlöslich, beim Kochen mit Wasser wird sie zum Teil verändert.

0,0694 g gaben 22,2 ccm N bei 21° und 741 mm.

Berechnet für $C_6H_7O_3N_5$ (197):		Gefunden:
N	35,53	35,48 %.

Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-trihydrazid,



Um das Trihydrazid in möglichst reiner Form, frei von Hydrazihydrazid und dessen Diammoniumsalz (s. S. 75), zu erhalten, verfährt man wie folgt:

[1]) Ber. 34, 347 (1901).

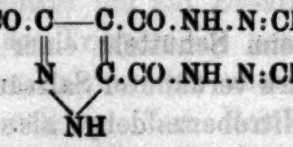
1 g Hydrazinhydrat wird unter Abkühlung mit einer kalten Lösung von 1,7 g Ester in absolutem Alkohol versetzt. Das als weißer, krystallinischer Niederschlag abgeschiedene Hydrazid wird nach dreistündigem Stehen abfiltriert und mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Zur Analyse wurde das Rohprodukt im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,1784 g gaben 0,1918 g CO_2 und 0,0795 g H_2O.
0,0621 g gaben 24,8 ccm N bei 17° und 742 mm.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2N_8$ (242):		Gefunden:
C	29,75	29,32 %
H	4,13	4,95 „
N	46,28	45,23 „ .

Das Trihydrazid bildet ein mikrokrystallines Pulver, welches in kaltem Wasser und in den gebräuchlichsten übrigen Mitteln unlöslich ist. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt, indem es dabei in das Hydrazihydrazid bzw. dessen Diammoniumsalz übergeht. Diese Lösung reagiert alkalisch. Aus diesen Gründen kann es nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Die Substanz ist über 300° noch unverändert. Auf dem Platinblech verflüchtigt sie sich ohne zu schmelzen erst bei beginnender Rotglut, indem zugleich Verkohlung eintritt. Beim Glühen im Rohre gibt sich eine starke Blausäureentwicklung durch den Geruch deutlich zu erkennen. Schon in verdünnten Säuren oder Alkalien ist das Trihydrazid leicht löslich, ebenso verhältnismäßig leicht in Sodalösung. Die stark salzsaure kalte Lösung scheidet beim Stehen nach kurzer Zeit das S. 76 näher beschriebene salzsaure Hydrazihydrazid aus, während Diammoniumchlorid in Lösung bleibt.

Tribenzal-pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-trihydrazid,



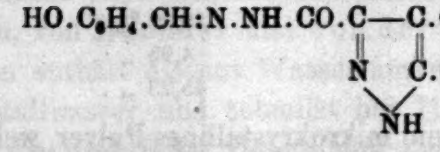
1 g Trihydrazid wird in kaltem Wasser suspendiert, tropfenweise verdünnte Salzsäure bis zur Lösung hinzugefügt und die klare Flüssigkeit sofort mit 1,3 g Benzaldehyd kräftig geschüttelt. Der sich ausscheidende weiße Körper wird abfiltriert, 6—7 mal mit heißem Alkohol und dann mit Äther gewaschen und ge-

trocknet. Die Substanz ist in absolutem Alkohol nur spurenweise löslich und konnte auch aus anderen Lösungsmitteln nicht umkrystallisiert werden.

0,2212 g gaben 42,5 ccm N bei 20° und 754 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{22}O_9N_8$ (506):		Gefunden:
N	22,13	21,81 %.

Tri-o-oxybenzal-pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-trihydrazid,

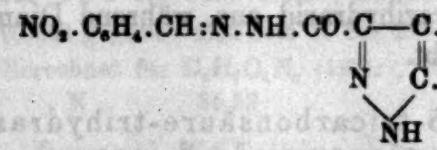


Wird wie die Benzalverbindung durch kräftiges Schütteln der Lösung des Trihydrazids in der eben nötigen Menge verdünnter Salzsäure mit reinem Salicylaldehyd als breiiger, gelber Körper erhalten. Unlöslich in allen Lösungsmitteln.

0,1954 g gaben 0,4168 g CO_2 und 0,0800 g H_2O.
0,1816 g gaben 31,2 ccm N bei 16° und 740 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{22}O_6N_8$ (554):		Gefunden:
C	58,48	58,17 %
H	3,97	4,55 „
N	20,22	19,49 „ .

Tri-m-nitrobenzal-pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-trihydrazid,

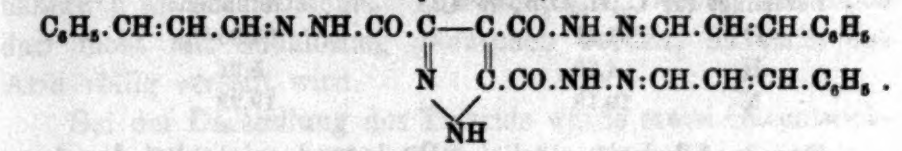


Entsteht beim Schütteln einer eiskalten Lösung des Trihydrazids in stark verdünnter Salzsäure mit einer alkoholischen Lösung von m-Nitrobenzaldehyd als schwach gelblicher, flockiger Niederschlag.

0,1556 g gaben 32,8 ccm N bei 17° und 733 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{19}O_9N_{11}$ (641):		Gefunden:
N	24,02	23,58 %.

Tricinnamyliden-pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-trihydrazid,



Ist im Gegensatz zu den übrigen Aldehydkondensationsprodukten in heißem Alkohol ziemlich leicht löslich und kann darum durch Umkrystallisieren in reinem Zustand erhalten werden.

0,6 g Trihydrazid wurden mit Wasser eben aufgekocht, bis Lösung eingetreten war. Die klare Flüssigkeit wurde mit 1 g frisch destilliertem Zimmtaldehyd energisch durchgeschüttelt und 24 Stunden lang stehen gelassen. Der ausgeschiedene citronengelbe Niederschlag bestand aus:

1. **Cinnamylidenazin,**
2. **Tricinnamylidenpyrazoltricarbonsäuretrihydrazid,**
3. **Cinnamylidenpyrazoltricarbonsäurehydrazihydrazid.**

Das abfiltrierte, mit Wasser gewaschene und getrocknete Produkt wurde zunächst etwa 10 mal mit heißem Äther ausgezogen; nach dem Verdunsten des Äthers blieb Cinnamylidenazin[1]) vom Schmp. 162° zurück. Der in Äther unlösliche Rückstand wurde sodann eine Zeit lang mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler erwärmt, die ungelöst bleibende Substanz abfiltriert und mehrere Male mit heißem Alkohol gewaschen. In der Lösung befand sich die Cinnamylidenverbindung des Trihydrazids, während der in Alkohol unlösliche Anteil aus einem Gemenge der Cinnamylidenverbindung des Hydrazihydrazids und der des Trihydrazids bestand, welch letztere durch Kochen mit Alkohol nicht ganz entfernt werden kann. Aus dem alkoholischen Filtrat fiel auf Zusatz von Wasser die Cinnamylidenverbindung des Trihydrazids aus und bildete nach dem Trocknen ein gelbes Pulver, das unter dem Mikroskop krystallinische Struktur zeigte. Zur Reinigung wurde die Substanz in heißem absolutem Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt, bis eben eine schwache Trübung sichtbar wurde, und dann langsam erkalten gelassen.

---

[1]) **Curtius u. Jay, dies. Journ. [2] 39, 49 (1889).**

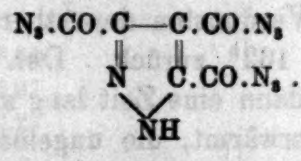
0,1447 g gaben 0,3605 g CO_2 und 0,068 g H_2O.
0,0352 g gaben 5,8 ccm N bei 16° und 761 mm.

Berechnet für $C_{32}H_{28}O_2N_8$ (584):		Gefunden:
C	67,81	67,95 %
H	4,79	5,22 „
N	19,18	19,23 „ .

Der in Alkohol unlösliche Rückstand zeigte bei der Analyse einen Stickstoffgehalt von 22,71%, für die Cinnamylidenverbindung des Hydrazihydrazids berechnen sich 25,93%. Man darf also wohl annehmen, daß eine Mischung beider in Frage kommenden Produkte vorlag, die sich, wie schon erwähnt, mittels Alkohol nicht vollkommen trennen ließen.

Eine Lösung von 1 g Trihydrazid in ca. 50 ccm Wasser wurde zuerst 6 Stunden lang über freier Flamme am Rückflußkühler gekocht und dann mit der berechneten Menge Zimmtaldehyd versetzt. Neben Cinnamylidenazin und der in Alkohol unlöslichen Verbindung wurden hier nur noch Spuren obigen Trihydrazidkondensationsproduktes erhalten.

Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-triazid,

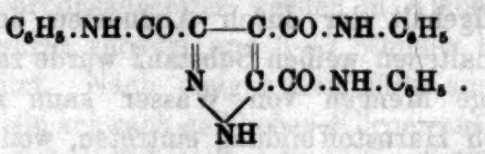


1 g reines Trihydrazid wurde in Wasser suspendiert und mit 0,5 g konzentrierter Salzsäure (weniger als der berechneten Menge) versetzt; vom ungelösten wurde abfiltriert. Zu der auf etwa 0° abgekühlten und mit 200 ccm Äther überschichteten Lösung wurde eine eiskalte, konz. wäßrige Lösung von 0,85 g Natriumnitrit hinzugefügt. Sogleich entstand eine flockige Trübung, die beim Umschütteln zum Teil vom Äther aufgenommen wurde, während etwa ein Drittel davon in der wäßrigen Schicht zurückblieb. Das gesamte Gemisch wurde einige Male mit Äther durchgeschüttelt, die ätherische Lösung von dem flockigen Produkt getrennt, mit Wasser gewaschen und 2—3 Stunden lang über Chlorcalcium getrocknet. Beim Verdunsten des Äthers an trockner Luft oder im Exsiccator hinterblieb das Azid als fester Körper von krystalliner Struktur. Durch Abblasen der noch feuchten ätherischen Lösung wurde

dagegen das Produkt stets ölig erhalten. Eine Probe der festen oder öligen Substanz verpuffte auf dem Spatel bei Annäherung an eine Flamme. Die ätherische Lösung des Azids darf nicht mit Sodalösung gewaschen werden, da sonst das Azid völlig verseift wird.

Bei der Darstellung des Triazids wurde etwas Gasentwicklung und Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure beobachtet.

Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-trianilid,



Die durch Waschen mit Wasser von Stickstoffwasserstoff befreite ätherische Lösung des Triazids wurde mit etwas überschüssigem, frisch destilliertem Anilin versetzt. Nach einiger Zeit entstand ein weißer, krystallinischer Niederschlag, der abfiltriert, mit Äther gewaschen und getrocknet wurde. Die Substanz ist in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich, löst sich aber in heißem Eisessig und bildet, aus diesem umkrystallisiert, farblose Nadeln, die sich strahlenförmig in Büschel zusammenlegen und bei 270° noch nicht schmelzen.

0,0942 g gaben 0,2344 g CO_2 und 0,0402 g H_2O.
0,1021 g gaben 15,4 ccm N bei 22° und 746 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{19}O_3N_5$ (425):		Gefunden:
C	67,77	67,87 %
H	4,47	4,74 „
N	16,47	16,77 „ .

Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-triazid und Äthylalkohol.

Die getrocknete ätherische Lösung des Azids wurde mit dem 8—10fachen Volumen absoluten Alkohols versetzt und 6 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Alsbald trat Gasentwicklung auf; die entweichenden Gase wurden durch Silbernitratlösung und Barytwasser geleitet. Während die erste Lösung klar blieb, trübte sich das Barytwasser schwach durch Spuren von Kohlendioxyd, die mit dem Stickstoff entwichen. Die alkoholische Lösung wurde auf dem

Wasserbade eingeengt und im Exsiccator völlig zur Trockne gebracht. Es hinterblieb ein weißer Rückstand, der in Alkohol ziemlich leicht löslich war. Aus heißem Wasser fiel die Substanz beim Erkalten wieder amorph aus. Sie war ferner in Säuren wie in Alkalien löslich. Wurde der Alkohol völlig auf dem Wasserbade verjagt, so hinterblieb ein roter, öliger Rückstand, der im Exsiccator zu einer festen, rötlichen Masse erstarrte. Eine Stickstoffbestimmung der letzteren gab mehr Stickstoff, als sich für das erwartete Triurethan berechnet. Auch der Stickstoffgehalt der durch Abdunsten des Alkohols im Exiccator erhaltenen weißen Substanz wurde zu hoch gefunden. Durch geringe Mengen von Wasser kann natürlich neben Urethan- auch Harnstoffbildung eintreten, wodurch der Stickstoffgehalt erhöht würde.

Versuche, aus obigem Urethan Pyrazol-3,4,5-triamin darzustellen.

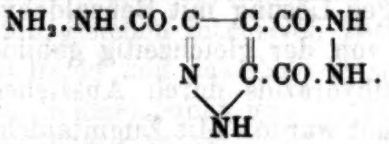
0,5 g des Urethans wurden mit konz. Salzsäure im Bombenrohr anfangs auf 60—70°, dann auf 100° erhitzt, bis sich beim Öffnen des Rohres kein Druck mehr zeigte. Die nur schwach gefärbte salzsaure Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Ein Teil des Rückstandes wurde mit Wasser aufgenommen und mit einer konz. wäßrigen Lösung von Natriumpikrat versetzt. Selbst in starker Konzentration blieb die Flüssigkeit klar. Ein schwer lösliches Pikrat, wie in der Pyrazolinreihe (s. S. 60), konnte nicht erhalten werden. Eine andere Probe gab mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung eine Trübung, aber keinen festen Niederschlag. Beim Behandeln des Rückstandes mit Natriumnitrit und nachherigem Eintragen in eine schwach alkalische Resorcinlösung entstand nur vorübergehende Rotfärbung, welche nicht der Bildung eines Azofarbstoffes zugeschrieben werden kann. Ein Teil des Rückstandes wurde endlich mit Alkohol in Lösung gebracht und diese alsdann auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft; beim Aufnehmen in absolutem Alkohol blieb viel Salmiak zurück.

Eine kleine Menge des Urethans wurde mit Natronlauge versetzt und der Destillation unterworfen. Das Destillat reagierte alkalisch. Es wurde mit Salzsäure neutralisiert und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand zeigte

mit Natronlauge schon in der Kälte intensiven Geruch nach Ammoniak.

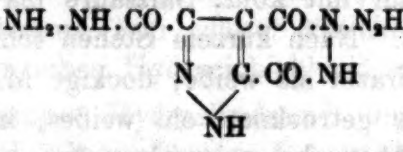
Von weiteren Versuchen wurde bisher abgesehen.

Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-hydrazi-hydrazid,



4 g Pyrazoltricarbonsäureester werden in Alkohol gelöst, mit 2 g Hydrazinhydrat versetzt und 3—7 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Nach einiger Zeit fällt aus der anfangs klaren Lösung ein schwach gelblicher Körper aus. Der Niederschlag wird nach dem Erkalten abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Aus den Mutterlaugen scheidet sich im Verlauf von 2 Tagen eine weitere beträchtliche Menge Substanz ab.

Das so gewonnene Produkt enthält nach vielen Analysen wechselnde Mengen von Stickstoff, je nach der Dauer und Intensität der Erwärmung des Gemisches von Ester und Hydrazinhydrat. In heißem Wasser ist es löslich; beim Abkühlen fällt zunächst eine gallertartige Masse aus, die sich dann in lebhaft polarisierende Nadeln verwandelt. Diese Substanz stellt das Diammoniumsalz des Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-hydrazi-hydrazids dar. Dasselbe konnte allerdings auch durch nochmaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser nur annähernd rein erhalten werden. Wenigstens ergaben die Analysen weniger Stickstoff, als der Formel



entspricht. Da das Salz nach dem Trocknen bei 100° aber einen höheren Stickstoffgehalt zeigte, ist es vielleicht als wasserhaltig zu betrachten.

I. 0,1645 g, im Vakuumexsiccator getrocknet, gaben 64 ccm N bei 27° und 743 mm.
II. 0,1308 g, ebenso getrocknet, gaben 48,5 ccm N bei 20° und 759 mm.
III. 0,0618 g, ebenso getrocknet, gaben 22,7 ccm N bei 14° und 752 mm.
IV. 0,0544 g, bei 100° getrocknet, gaben 21 ccm N bei 19° und 758 mm.

Berechnet für $C_6H_{10}O_3N_8$ (242):		$C_6H_{10}O_3N_8 + H_2O$ (260):	
N	46,28 %	N	43,08 %.

Gefunden: N I. 41,95 %; II. 42,37 %; III. 42,75 %; IV. 44,27 %.

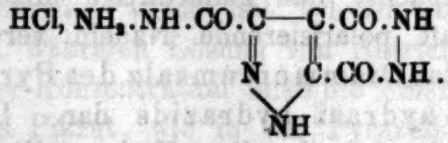
Als Diammoniumsalz gab die Substanz beim Versetzen der heißen wäßrigen Lösung mit Benzaldehyd Benzaldazin vom Schmp. 93°, das von der gleichzeitig gebildeten Benzalverbindung des Hydrazihydrazids durch Ausziehen mit Äther oder Chloroform getrennt wurde. Mit Zimmtaldehyd entstand analog Cinnamylidenazin vom Schmp. 162°.

Fügt man zu der heißen wäßrigen Lösung des Diammoniumsalzes vorsichtig verdünnte Mineralsäuren, so fällt das freie Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-hydrazi-hydrazid aus. Auf weiteren Zusatz von Säure löst sich der Niederschlag wieder auf. Das Hydrazihydrazid zeigt somit sowohl saure als auch basische Eigenschaften.

0,1518 g gaben 53,2 ccm N bei 14° und 737 mm.

Berechnet für $C_6H_6O_3N_6$ (210):		Gefunden:
N	40,0	39,97 %.

Salzsaures Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-hydrazi-hydrazid,



2 g von obigem Diammoniumsalz des Hydrazihydrazids (Rohprodukt) wurden in wenig kalter verdünnter Salzsäure gelöst und hierauf mit konz. Salzsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt. Nach kurzem Stehen schied sich das salzsaure Hydrazihydrazid als weiße, flockige Masse aus, die, im Vakuumexsiccator getrocknet, ein weißes, krystallines Pulver darstellte. Die Mutterlauge wurde mit neuen Mengen konz. Säure versetzt; nach und nach fiel noch mehr derselben Substanz aus. Ausbeute: 1,2 g.

Das gleiche Salz wurde auch durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in die wäßrige Lösung des Diammoniumsalzes erhalten. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und im Exsiccator 3 Tage lang über Kali oder im Luftbade bei 100° getrocknet.

Das Salz fällt aus konz. salzsaurer Lösung meist in Drusen aus, die lebhaft polarisieren. Es ist löslich in heißem Wasser und verdünntem Alkohol, dagegen unlöslich in absolutem Alkohol und Äther. Aus der heißen wäßrigen Lösung scheidet es sich beim Erkalten wieder krystallinisch ab. Beim Glühen im Rohr gibt es den gleichen intensiven Blausäuregeruch wie das freie Hydrazihydrazid und das Trihydrazid (s. S. 69). Die Substanz hat keinen Schmelzpunkt und ist äußerst schwer verbrennlich. So wurden mit Kupferoxyd immer 2—3% Stickstoff zu wenig gefunden. Nur die Anwendung von Bleichromat ergab passende Zahlen. Zur Analyse wurde das Salz bei 100° getrocknet.

I. 0,0862 g gaben 0,0916 g CO_2 und 0,0326 g H_2O.
0,1117 g gaben 33,6 ccm N bei 20° und 743 mm.
0,1338 g gaben 0,0786 g AgCl.
II. 0,0534 g gaben 0,0306 g AgCl.

	Berechnet für $C_6H_7O_3N_6Cl$ (246,5):	Gefunden: I.	II.
C	29,21	28,98	— %
H	2,84	4,20	— „
N	34,08	33,63	— „
Cl	14,40	14,53	14,18 „ .

Das Salz spaltet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zunächst nur den primären Hydrazinrest als Hydrazinsalz ab. Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr dagegen tritt auch an der sekundären Hydrazigruppe Hydrolyse ein; die so entstehende Pyrazoltricarbonsäure scheidet sich dabei aber merkwürdigerweise zum Teil in Form ihres in konzentrierter Salzsäure sehr schwer löslichen sauren Mono-Diammoniumsalzes neben Hydrazinbichlorid aus.

I. 1 g salzsaures Hydrazihydrazid wurde in warmem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure 24 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene Hydrazinsulfat durch Verdünnen mit Wasser in Lösung gebracht, mit Benzaldehyd ausgeschüttelt und das erhaltene Benzaldazin gewogen.

	Berechnet für die Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin:	Gefunden:
Benzaldazin	0,8 g	0,8 g

II. Salzsaures Hydrazihydrazid wurde mit konz. Salzsäure im Bombenrohr etwa 6 Stunden lang auf 140—150° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand aus einer festen krystallisierten Masse von Diammoniumbichlorid und saurem pyrazoltricarbonsaurem Diammonium und der überstehenden klaren salzsauren Lösung. Letztere wurde abgegossen und der Rückstand mit wenig heißem Wasser in Lösung gebracht. Aus dieser schieden sich alsbald weiße Nadeln ab; beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Dieser wurde abgesaugt und getrocknet. Die so erhaltenen seidenglänzenden Nadeln stellten ein zweifach saures Hydrazinsalz der Pyrazoltricarbonsäure dar. Dem Filtrat wurde alles Hydrazin mittels Benzaldehyd als Benzaldazin entzogen und zur Wägung gebracht. Um auch das Hydrazin des pyrazoltricarbonsauren Diammoniums zu bestimmen, wurde die warme wäßrige Lösung dieses Körpers ebenfalls mit Benzaldehyd geschüttelt und das abgeschiedene Benzaldazin gewogen und somit alles überhaupt aus dem salzsauren Hydrazihydrazid abgespaltenene Hydrazin quantitativ bestimmt. Die von dem festen Rohrinhalt abgesaugte salzsaure Flüssigkeit gab beim Verdünnen einer Probe mit Wasser nur Spuren von Benzaldazin infolge der ungemeinen Schwerlöslichkeit des Diammoniumbichlorids in konz. Salzsäure und hinterließ beim Eindampfen einen festen, weißen Körper, der sich als nicht ganz reine freie Pyrazoltricarbonsäure erwies.

1. Versuch. 1 g salzsaures Hydrazihydrazid gab beim Zersetzen mit Salzsäure im Rohr

Benzaldazin	1,3 g
Pyrazoltricarbonsaures Diammonium	0,5 g
Pyrazoltricarbonsäure	0,3 g.

2. Versuch. 1 g salzsaures Hydrazihydrazid gab ebenso

Benzaldazin	1,5 g
Pyrazoltricarbonsaures Diammonium	0,52 g.

3. Versuch. 1 g salzsaures Hydrazihydrazid gab ebenso

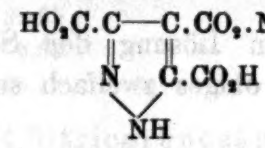
Benzaldazin	1,53 g (1,1 g + 0,43 g)
Pyrazoltricarbonsäure	0,2 g.

4. Versuch. 1 g salzsaures Hydrazihydrazid gab ebenso

Benzaldazin	1,45 g.

Berechnet für die Abspaltung von 2 Mol. Hydrazin:	Gefunden:			
	1.	2.	3.	4.
Benzaldazin 1,7 g	1,3 g	1,5 g	1,53 g	1,45 g

Zweifach saures pyrazol-3,4,5-tricarbonsaures Diammonium,



Wird, wie oben beschrieben, bei der Einwirkung von Salzsäure auf Pyrazoltricarbonsäurehydrazihydrazid erhalten. Die weißen, seidenglänzenden Nadeln sind bei 325° noch unverändert. Auf dem Platinblech schmelzen sie erst bei höherem Erhitzen unter lebhafter Gasentwicklung. Das Salz besitzt stark saure Eigenschaften und löst sich leicht in Soda. Silbernitrat fällt aus der wäßrigen Lösung einen gelatinösen Niederschlag; dieser ist löslich in Ammoniak und wird in dieser Lösung schon in der Kälte stark reduziert. In heißem Wasser ist die Substanz leicht löslich, in kaltem schwer.

0,0928 g gaben 0,1065 g CO_2 und 0,030 g H_2O.
0,1175 g gaben 25,4 ccm N bei 24° und 749 mm.

Berechnet für $C_6H_8O_6N_4$ (232):		Gefunden:
C	31,03	31,30 %
H	3,45	3,59 „
N	24,14	23,89 „ .

Als Diammoniumsalz gibt die wäßrige Lösung der Substanz beim Schütteln mit Benzaldehyd gelbes Benzaldazin vom Schmp. 93°; das Filtrat von diesem hinterläßt beim Eindampfen auf dem Wasserbade freie Pyrazoltricarbonsäure.

0,5 g Diammoniumsalz gaben 0,43 g Benzaldazin und 0,32 g Pyrazoltricarbonsäure.

Berechnet:		Gefunden:
Benzaldazin	0,45 g	0,43 g
Pyrazoltricarbonsäure	0,43 g	0,32 g .

Die so erhaltene Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure zeigte die von Buchner[1]) und Rosengarten[2]) angegebenen Eigenschaften. Sie schmolz unter Gasentwicklung bei 230°. Aus der Lösung in Natronlauge schieden sich auf Zusatz von Schwefelsäure seidenglänzende Nadeln eines sauren Natriumsalzes aus. Zur Analyse wurde die Säure bei 120° getrocknet.

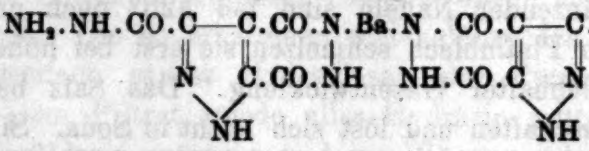
[1]) Ber. 22, 845 (1889); Ann. Chem. 273, 253 (1893).
[2]) Ann. Chem. 279, 241 (1894).

0,2519 g gaben 31,1 ccm N bei 23° und 749 mm.

Berechnet für $C_6H_4O_6N_2$ (200):		Gefunden:
N	14,0	13,71 %.

Aus einer wäßrigen Lösung der Säure wurde durch Hydrazinbichloridlösung obiges zweifach saures Diammoniumsalz wieder gefällt.

Baryumsalz des Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-hydrazi-hydrazids,



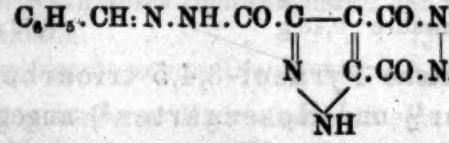
Eine heiße wäßrige Lösung von salzsaurem Pyrazoltricarbonsäurehydrazihydrazid wurde mit überschüssigem Barytwasser versetzt. Das Baryumsalz schied sich alsbald als flockiger Niederschlag ab. Dieser wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das Salz bildet ein weißes Pulver. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure.

0,1824 g gaben 0,0749 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_6N_{12}Ba$ (555):		Gefunden:
Ba	24,68	24,14 %.

Baryumchlorid erzeugt in der wäßrigen Lösung des salzsauren Hydrazihydrazids keinen Niederschlag. Mit Eisenchlorid entsteht eine rotbraune Fällung, die auf Zusatz verdünnter Salpetersäure wieder verschwindet. Quecksilberchlorid gibt einen weißen, flockigen Niederschlag.

Benzal-pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-hydrazi-hydrazid,

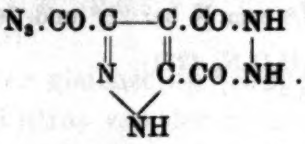


Scheidet sich beim Schütteln einer wäßrigen Lösung von 0,6 g salzsaurem Pyrazoltricarbonsäurehydrazihydrazid mit 0,25 g Benzaldehyd als weißer, flockiger Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das Rohprodukt gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1646 g gaben 0,3156 g CO_2 und 0,0556 g H_2O.
0,1133 g gaben 26,8 ccm N bei 16° und 758 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{10}O_2N_6$ (298):		Gefunden:
C	52,35	52,29 %
H	3,35	3,75 „
N	28,19	27,50 „ .

Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-hydrazi-azid,



2 g salzsaures Pyrazoltricarbonsäurehydrazihydrazid werden in Wasser suspendiert und unter guter Kühlung tropfenweise überschüssige Natriumnitritlösung hinzugefügt. Einen Augenblick erfolgt klare Lösung, aus der sich alsbald das Hydraziazid als gelblicher, flockiger Niederschlag ausscheidet. Ausbeute: 1,2 g. Die Substanz kann durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden, weil sie in den angewandten Mitteln entweder unlöslich ist oder sich bei der Lösung zersetzt.

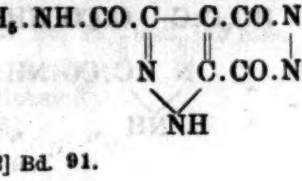
0,2378 g gaben 86,8 ccm N bei 14° und 757 mm.

Berechnet für $C_6H_3O_3N_7$ (221):		Gefunden:
N	44,34	42,77 %.

Auf einem Platinblech in die Flamme gebracht, verpufft die Substanz unter Hinterlassung eines weißen Beschlags und schwer verbrennlicher Kohle, die sich erst bei anhaltendem Glühen vollständig verflüchtigt. Das Hydraziazid ist in kaltem Wasser unlöslich und zeigt, damit befeuchtet, neutrale Reaktion. Von Alkalien wird es leicht aufgenommen, dadurch aber sofort verseift zu stickstoffwasserstoffsaurem und pyrazolhydrazicarbonsaurem Alkali.

Wie bereits S. 72 erwähnt, entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das normale Pyrazoltricarbonsäuretrihydrazid neben dem in Äther löslichen Triazid ein in Äther unlösliches, schwach gelbliches Produkt. Dieses erwies sich als identisch mit obigem Pyrazoltricarbonsäurehydraziazid.

Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-hydrazi-anilid,



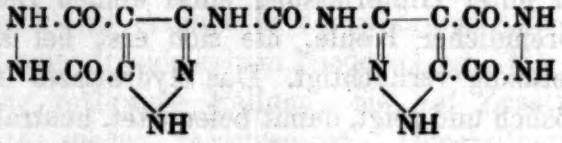
Das Hydraziazid wird mit frisch destilliertem Anilin etwa 5 Stunden lang im Kolben mit aufgesetztem Kühlrohr erwärmt. Nach dem Erkalten wird die klare Lösung abgegossen und mit Äther verdünnt, bis keine Fällung mehr erfolgt. Das so erhaltene Hydrazianilid ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich und wurde darum als Rohprodukt analysiert.

0,0834 g gaben 19,8 ccm N bei 22° und 746 mm.

Berechnet für $C_{13}H_9O_3N_5$ (271):	Gefunden:
N 25,83	26,38 %.

Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-hydrazi-azid und Wasser.

1 g Hydraziazid wurde mit 250 ccm Wasser 7 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Die entweichenden Gase wurden durch Silbernitratlösung und Barytwasser geleitet; in ersterer fiel dabei Stickstoffsilber, in letzterem kohlensaures Baryum aus. Die Lösung wurde heiß filtriert und erkalten gelassen und der nach kurzem Stehen abgeschiedene weiße Körper aus Wasser umkrystallisiert. Das Produkt war in Alkalien löslich und daraus mit Säuren fällbar, überschüssige Säure löste die Fällung wieder auf. Die Analyse ergab 2% Stickstoff weniger, als sich für den erwarteten Harnstoff



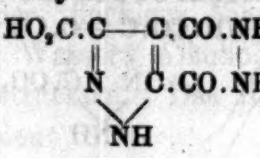
berechnet.

0,0902 g gaben 28,4 ccm N bei 15° und 759 mm.

Berechnet für $C_{11}H_8O_8N_{10}$ (360):	Gefunden:
N 38,89	36,83 %.

Vermutlich war die Substanz durch Pyrazolhydrazicarbonsäure verunreinigt, die neben dem Harnstoff infolge Verseifung des Hydraziazids entstanden war.

Pyrazol-hydrazi-carbonsäure,



Das Hydraziazid wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und die klare Lösung mit verdünnter Schwefelsäure eben angesäuert. Der flockig ausfallende Niederschlag von Pyrazolhydrazicarbonsäure wurde abgepreßt, aus heißem Wasser umkrystallisiert und getrocknet.

0,1027 g gaben 26,2 ccm N bei 22° und 754 mm.

Berechnet für $C_5H_4O_4N_4$ (196):		Gefunden:
N	28,57	28,67 %.

Zum Nachweis der gleichzeitig gebildeten Stickstoffwasserstoffsäure wurde das Filtrat von der Pyrazolhydrazicarbonsäure mit mehr Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat wurde mit Silbernitratlösung Stickstoffsilber niedergeschlagen.

Pyrazolhydrazicarbonsäure ist in Alkalien leicht, in Säuren schwerer löslich. Aus heißem Wasser fällt sie beim Abkühlen als amorphes Pulver von stark sauren Eigenschaften aus. Sie löst sich in wäßrigem Ammoniak in der Kälte auf. Der beim Eindampfen dieser Lösung erhaltene Rückstand ist nur mehr in warmem Wasser löslich. Die Lösung gibt mit Quecksilberchlorid und Bleiacetat weiße, flockige Niederschläge.

0,35 g Pyrazolhydrazicarbonsäure wurden mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr 5 Stunden lang auf 140—150° erhitzt. In dem Rohrinhalt hatten sich nach dem Erkalten Krystalle von Hydrazinbichlorid abgeschieden. Diese wurden durch Verdünnen mit Wasser in Lösung gebracht und die Flüssigkeit mit Benzaldehyd ausgeschüttelt.

Berechnet für die Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin:		Gefunden:
Benzaldazin	0,37 g	0,38 g.

Pyrazol-3,4,5-tricarbonsäure-hydrazi-azid und Äthylalkohol.

0,35 g frisch dargestelltes Hydraziazid wurden mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler gekocht, die entweichenden Gase durch Silbernitratlösung und Barytwasser geleitet und dann im Meßrohr aufgefangen. Die Waschflüssigkeiten blieben klar.

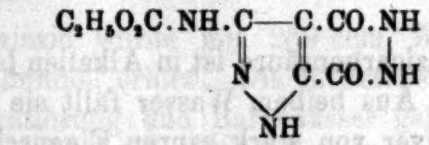
Erhalten 35,4 ccm N bei 25° und 755 mm.

Berechnet für den Austritt von 2 Atomen Stickstoff:		Gefunden:
N	12,67	11,20 %.

Nach dem Abdunsten des Alkohols hinterblieben 0,3 g eines festen, weißen Rückstandes, welcher sich bei etwa 220° bräunte und erst bei hoher Temperatur unter starker Verkohlung schmolz.

Bei einem zweiten Versuch gaben 1,2 g Hydraziazid 1 g der gleichen Substanz.

Das Produkt bildet kleine, anisotrope Kryställchen und ist in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser dagegen schwer löslich. Von Alkalien und starken Säuren wird es leicht, von verdünnten Säuren schwerer gelöst. Die Verbindung wurde nicht analysiert, stellt aber sehr wahrscheinlich das erwartete Hydrazi-urethan



dar. Bei der Hydrolyse mit konz. Salzsäure werden außer 1 Mol. Hydrazin zugleich auch 1 Mol. Ammoniak abgespalten; die vermutlich so entstehende 3-Oxypyrazoldicarbonsäure bzw. das durch Austritt von Kohlensäure daraus möglicherweise hervorgehende 3-Oxypyrazol wurden nicht isoliert.

1 g wurde mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr 3 Stunden lang auf 150° erhitzt. Beim Öffnen zeigte sich starker Druck (Kohlendioxyd). Der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt und mit Benzaldehyd ausgeschüttelt.

	Berechnet für die Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin:	Gefunden:
Benzaldazin	0,87 g	0,7 g.

0,3 g wurden mit konz. Salzsäure ebenso behandelt, das abgespaltene Hydrazinsalz mit Benzaldehyd aus der wäßrigen Lösung entfernt und das Filtrat vom Benzaldazin auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser und verdünnter Natronlauge aufgenommen, das frei gewordene Ammoniak abdestilliert, in verdünnter Salzsäure aufgefangen und mit Platinchlorid als Ammoniumplatinchlorid gefällt.

	Berechnet für die Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak:	Gefunden:
Ammoniumplatinchlorid	0,28 g	0,19 g.

0,1250 g Platinsalz gaben nach dem Glühen 0,0547 g Pt.

Berechnet für $(NH_4)_2PtCl_6$ (444):		Gefunden:
Pt	43,92	43,76 %.

Einwirkung von Salzsäure auf das aus Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäureester und Hydrazinhydrat in der Wärme entstehende Produkt.

3,8 g Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäuretriäthylester (s. S. 47) wurden in alkoholischer Lösung mit 2 g Hydrazinhydrat versetzt und kurze Zeit erwärmt. Der so erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert, in Wasser gelöst und die wäßrige Lösung in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt. Die Lösung blieb klar und schied nach längerem Stehen nur Krystalle von Hydrazinbichlorid ab. Ein der Pyrazolreihe analoges, schwer lösliches salzsaures Hydrazihydrazid konnte dabei nicht erhalten werden.

Der Versuch wurde in wäßrig-alkoholischer Lösung wiederholt. Es entstand ein weißer Niederschlag, der sich bald rot färbte, an der Luft zerfließlich und äußerst unbeständig war. Der abgepreßte und im Vakuum getrocknete Körper wurde in Wasser gelöst und in der Kälte mit Natriumnitritlösung versetzt. Hierbei schied sich ein in Wasser schwer lösliches Azid ab. Dieses zeigte die gleichen Eigenschaften wie das von Bourcart bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäuretrihydrazid erhaltene Nebenprodukt (s. S. 64).

III. Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Trimesinsäure- und Hemimellithsäureester.

[Nach Versuchen von Aloys Joseph Schmitz.[1])]

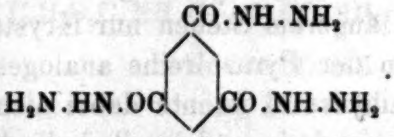
Die praktische Durchführung der im folgenden beschriebenen Versuche stieß auf manche Schwierigkeiten. Einmal zersetzten sich die meisten der erhaltenen Substanzen erst weit über 300°, so daß die sonst übliche Kontrolle durch die Bestimmung des Schmelzpunktes in Wegfall kam und zur Identifizierung in jedem einzelnen Fall mindestens eine neue quanti-

---

[1]) Aloys Joseph Schmitz, „Über das Hydrazid der Trimesinsäure und der Hemimellithsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1902. Druck von J. Hörning. Der Verfasser ist inzwischen verstorben.

tative Stickstoffbestimmung vorgenommen werden mußte. Letztere waren aber auch wieder mit großen Unannehmlichkeiten verbunden, da die hochmolekularen Produkte selbst bei Anwendung von Bleichromat nur sehr schwer verbrennlich waren, so daß eine Stickstoffbestimmung oft 4 Stunden erforderte. Die Verbrennungen wurden daher entgegen der allgemein üblichen Vorschrift mit höchstens 0,1 g Substanz ausgeführt. Bei dem später beschriebenen Tribenzaltrimesinsäuretrihydrazid wurden beispielsweise erst nach 16 quantitativen Stickstoffbestimmungen brauchbare Resultate erhalten.

Trimesinsäure-trihydrazid,



Der erforderliche Trimesinsäuretriäthylester[1]) wurde von Dr. Schuchardt in Görlitz bezogen und durch Umkrystallisieren gereinigt.

10 g reiner Trimesinsäuretriäthylester werden in absolutem Alkohol gelöst und mit 8 g Hydrazinhydrat 12—16 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit fällt ein weißgelber, flockiger Niederschlag aus, der sich beim Erkalten noch vermehrt. Das Produkt wird abgesaugt, zur Entfernung von etwas unverändertem Ester mit Alkohol gewaschen und durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser gereinigt.

I. 0,0742 g gaben 0,1168 g CO_2 und 0,0326 g H_2O.
0,0397 g gaben 11,6 ccm N bei 19° und 755 mm.
II. 0,0590 g gaben 17,4 ccm N bei 22° und 753 mm.

	Berechnet für $C_9H_{12}O_3N_6$ (252):	Gefunden: I.	II.
C	42,86	42,93	— %
H	4,76	4,88	— „
N	33,33	33,36	33,09 „ .

Trimesinsäuretrihydrazid bildet ein weißes Pulver. Unter dem Mikroskop erkennt man kleine, tafelförmige Krystalle. Es zersetzt sich, ohne zu schmelzen, über 300°. In absolutem Alkohol ist es fast unlöslich. Von verdünnten Säuren wird es leicht aufgenommen.

[1]) Fittig u. Furtenbach, Ann. Chem. 147, 309 (1868).

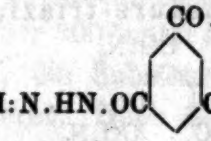
Die Verbindung ist gänzlich verschieden von einem von v. Rothenburg[1]) durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Formylessigester dargestellten und als Trimesinsäuretrihydrazid angesprochenen Körper. Letzterer schmilzt bereits bei 100° und krystallisiert aus absolutem Alkohol in großen Blättern. Schon Knorr[2]) hat gezeigt, daß bei dieser Reaktion in normaler Weise Pyrazolon erhalten wird. Mit der nunmehrigen Darstellung des wirklichen Trimesinsäuretrihydrazids sind die entgegenstehenden Angaben von v. Rothenburgs endgültig aus der Literatur zu streichen.

Salzsaures Salz. 1 g Trimesinsäuretrihydrazid wird in ganz wenig Wasser suspendiert und durch verdünnte Salzsäure in Lösung gebracht. Hierzu gibt man viel absoluten Alkohol und schließlich konzentrierte Salzsäure, oder noch besser man leitet trockenes Salzsäuregas ein. Nach einiger Zeit scheiden sich am Boden des Gefäßes schöne, durchsichtige Krystalle ab, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden. Aus der Mutterlauge kann man durch weiteren Zusatz von Alkohol und konzentrierter Salzsäure noch eine reichliche Menge salzsauren Trihydrazids gewinnen. Das Salz bildet glänzende Nadeln und Täfelchen, die an der Luft verwittern. In Wasser ist es sehr leicht löslich. Es enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° entweicht. Im übrigen wurde bei den Analysen sowohl für Stickstoff wie Chlor ca. 1% zu wenig gefunden; die erhaltenen Werte ergaben aber genau das Verhältnis $N_3 : Cl$, entsprechend der Vereinigung jeder der drei Hydrazidogruppen mit je 1 Mol. Chlorwasserstoff.

0,0705 g gaben 12,6 ccm N bei 14° und 764 mm.
0,2571 g gaben 0,2778 g AgCl.
0,1128 g verloren bei 100° 0,0049 g.

Berechnet für $C_9H_{11}O_3N_6$, $3HCl + H_2O$ (379,5):		Gefunden:
N	22,13	21,14 %
Cl	28,06	26,73 „
H_2O	4,74	4,34 „ .

Tribenzal-trimesinsäure-trihydrazid,



[1]) Ber. 25, 3441 (1892). [2]) Ebenda 29, 252 (1896).

Die in üblicher Weise durch Kondensation des Hydrazids mit Benzaldehyd sowohl in wäßriger als alkoholischer Lösung erhaltenen Produkte gaben bei den Analysen stets zu wenig Stickstoff. Dagegen ließ sich die Benzalverbindung durch direktes Erhitzen der Komponenten folgendermaßen rein darstellen:

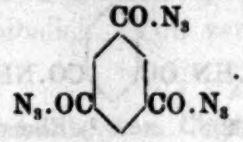
1 g Trimesinsäuretrihydrazid wurde mit überschüssigem Benzaldehyd über freier Flamme in einem Kölbchen mit Steigrohr erhitzt. Nach mehreren Stunden trat unter Gelbfärbung völlige Lösung ein, aus der sich beim Erkalten ein festes Produkt abschied. Dieses wurde in einer Reibschale mit absolutem Alkohol angerieben, abgesaugt, zur Entfernung anhaftenden Benzaldehyds mit absolutem Alkohol gekocht und heiß filtriert. Ein Teil der Benzalverbindung war hierbei in Lösung gegangen. Die auf dem Filter zurückgebliebene Hauptmenge wurde in heißem Eisessig gelöst, filtriert und aus dem Filtrat durch Verdünnen mit Wasser abgeschieden. Die so erhaltene Substanz wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Pulver schmilzt bei 224°.

Den Analysen zufolge enthält die Verbindung merkwürdigerweise 1 Mol. Krystallwasser. Dieses konnte freilich auf direktem Wege nicht bestimmt werden, da die Substanz bei längerem Erhitzen auf 100—105° sich teilweise zersetzt.

I. 0,0582 g gaben 0,1434 g CO_2 und 0,0243 g H_2O.
0,0485 g gaben 6,6 ccm N bei 15° und 761 mm.
II. 0,1030 g gaben 0,2554 g CO_2 und 0,0497 g H_2O.
0,0666 g gaben 9 ccm N bei 23° und 756 mm.
III. 0,0630 g gaben 0,1556 g CO_2 und 0,0290 g H_2O.
0,1329 g gaben 17 ccm N bei 21° und 751 mm.
IV. 0,0907 g gaben 0,2251 g CO_2 und 0,0481 g H_2O.
0,1645 g gaben 20,2 ccm N bei 19° und 753 mm.

	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_8N_6 + H_2O$ (534):	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C	67,41	67,19	67,62	67,35	67,68 %
H	4,86	4,63	5,36	5,11	5,27 „
N	15,73	15,95	15,15	14,38	13,98 „ .

Trimesinsäure-triazid,

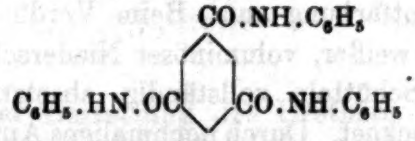


1 g Trimesinsäuretrihydrazid wird in verdünnter Salzsäure gelöst und unter guter Abkühlung die berechnete Menge Natriumnitrit (1 g) in wenig Wasser portionsweise hinzugefügt. Unter schwacher Entwicklung von salpetriger Säure scheidet sich Trimesinsäuretriazid als weißer, flockiger Niederschlag ab. Das Produkt wird rasch abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und auf porösem Ton im Vakuum getrocknet. Es ist leicht löslich in Äther. Bei schwachem Erhitzen oder Druck explodiert es heftig.

0,0744 g gaben 27,5 ccm N bei 19° und 748 mm.

Berechnet für $C_9H_3O_3N_9$ (285):	Gefunden:
N 44,21	41,80 %.

Trimesinsäure-trianilid,



1 g Azid wird mit 3 g frisch destilliertem Anilin längere Zeit in einem Kölbchen mit Steigrohr erwärmt. Die so entstehende rote Lösung wird durch Glaswolle filtriert und das in der Kälte teilweise erstarrte Produkt mit Äther geschüttelt. Der braune Niederschlag wird durch Umkrystallisieren aus verdünntem Eisessig gereinigt. Trimesinsäuretrianilid schmilzt bei 118—120° unter Dunkelfärbung und Zersetzung.

0,0849 g gaben 7,4 ccm N bei 18° und 760 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{21}O_3N_3$ (435):	Gefunden:
N 9,65	10,06 %.

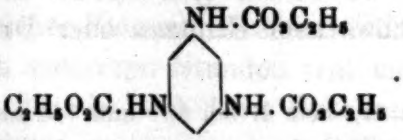
Trimesinsäure-triazid und Wasser.

Ganz reines Azid wird mit Wasser gekocht. Unter Kohlensäureabspaltung und starker Entwicklung von Stickstoff geht die Substanz in Lösung. Nach einiger Zeit scheidet sich eine braune Masse ab. Diese wird noch 8 Stunden lang mit Wasser gekocht, dann filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Das Produkt ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ganz unlöslich und schmilzt über 300° unter allmählicher Dunkelfärbung.

Es gelang nicht, die Substanz als Harnstoffabkömmling näher zu charakterisieren. Nach 6—8-stündigem Erhitzen der braunen Krystallmasse im Rohr mit verdünnter Salzsäure auf

100—125° war äußerlich kaum eine Veränderung erkennbar. Der Rohrinhalt war von kohligen Produkten durchsetzt. Die abfiltrierte Lösung wurde mit Tierkohle gekocht und eingedampft. Im Rückstand ließ sich nur Chlorammonium in reichlichen Mengen nachweisen.

Benzol-1,3,5-tricarbaminsäure-triäthylester,



Völlig trockenes Azid wird mit absolutem Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Unter immer stärker werdender Gasentwicklung löst sich die Substanz allmählich unter Rotfärbung auf. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein weißer, voluminöser Niederschlag ab, der sich nach längerem Schütteln vollständig absetzt. Er wird abgesaugt und getrocknet. Durch nochmaliges Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser wird das Urethan gereinigt.

I. 0,1534 g gaben 0,2969 g CO_2 und 0,0838 g H_2O.
0,0660 g gaben 7,7 ccm N bei 33° und 755 mm.
II. 0,1212 g gaben 13,4 ccm N bei 28° und 753 mm.

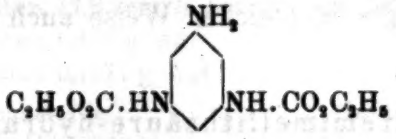
	Berechnet für $C_{18}H_{21}O_6N_3$ (339):	Gefunden: I.	II.
C	53,09	52,79	— %
H	6,19	6,07	— „
N	12,39	12,35	12,02 „ .

Das Urethan ist sehr leicht löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 110—111° glatt ohne Zersetzung.

Versuche, aus Benzol-1,3,5-tricarbaminsäure-triäthylester durch Spaltung mit Salzsäure salzsaures s-Triaminobenzol zu gewinnen.

1 g Urethan wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und im geschlossenen Rohr mit verdünnter Salzsäure 8 Stunden lang auf 100° erhitzt. Vom Ungelösten wurde abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Dabei blieb wenig einer rot gefärbten, krystallinischen Masse zurück. Eine Probe davon wurde in absolutem Alkohol gelöst; auf Zusatz von Wasser

schieden sich lange, farblose Nadeln ab. Die Hauptmenge wurde in wenig kaltem Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und vorsichtig mit Natronlauge versetzt. Ein graues Produkt fiel aus, welches auf dem Filter mit wenig kaltem Wasser gewaschen wurde. Getrocknet schmolz es bei 172—173°. Bei der Analyse erwies sich die Substanz bedeutend ärmer an Stickstoff als das erwartete s-Triaminobenzol. Vielleicht stellt dieselbe ein durch teilweise Zersetzung des Triurethans gebildetes Diurethan-Amin dar von der Formel:



0,0314 g gaben 4,5 ccm N bei 22° und 754 mm.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_4N_3$ (267):		Gefunden:
N	15,73	16,10 %.

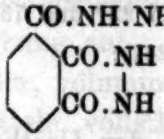
Der bei der Zersetzung des Urethans mit Salzsäure erhaltene ungelöste Rückstand zeigte den Schmp. 175—176°. Aus der alkoholischen Lösung desselben fielen auf Zusatz von Wasser lange, schöne Nadeln aus, die getrocknet bei 182—183° schmolzen.

Dieser Rückstand wurde nunmehr mit konzentrierter Salzsäure 8—10 Stunden lang im geschlossenen Rohr erhitzt, bis bei zeitweiligem Öffnen der Bombe kein Druck mehr wahrzunehmen war. Die braunrot gefärbte Lösung wurde mit Wasser verdünnt, filtriert und im Vakuum zur Trockne verdampft. Reichliche Mengen von Chlorammonium krystallisierten aus. In der Mutterlauge konnte kein Phloroglucin nachgewiesen werden.

Es wurde deshalb nochmals eine größere Menge Urethan unter Druck 8 Stunden lang auf 115—120° mit konzentrierter Salzsäure erhitzt. Der Rohrinhalt wurde zur Trockne verdampft und mit Wasser wieder aufgenommen. Eine Probe der Lösung entwickelte mit Natronlauge sofort Ammoniak. Eine weitere Probe wurde mit einigen Tropfen Salzsäure und Natriumnitritlösung versetzt; es trat intensive Rotfärbung auf, und nach einiger Zeit fielen rotbraune Flocken aus. Es waren also noch nicht alle Aminogruppen durch den Einfluß der Salzsäure abgespalten worden. Die Hauptmenge der Lösung wurde mit Tierkohle anhaltend gekocht, filtriert und nochmals eingedampft.

Der Rückstand enthielt reichliche Mengen von Chlorammonium. Er wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei eine tiefrote Lösung entstand. Die alkoholische Lösung hinterließ beim langsamen Eindunsten im Vakuum eine rotbraune, krystallinische Masse, die sehr stark hygroskopisch war. Dieses Produkt gab nunmehr mit Natriumnitrit keine Reaktion mehr. Die wäßrige Lösung färbte sich mit Ferrichlorid sofort oder, wenn stark mit Wasser verdünnt, nach einiger Zeit rotviolett. Mit Bleiacetat gab die Lösung einen gelbroten Niederschlag. Beide Proben zeigte in gleicher Weise auch eine Lösung von Phloroglucin.

Salzsaures Hemimellithsäure-hydrazi-hydrazid,



Als Ausgangsmaterial diente käufliches Acenaphten. Dieses wurde auf kompliziertem Wege nach den ausführlichen Angaben von Graebe[1]) in Hemimellithsäuretrimethylester übergeführt. 25 g Acenaphten gaben so bis 17 g Hemimellithsäuretrimethylester.

10 g Ester werden in absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade längere Zeit mit 6 g Hydrazinhydrat (3 Mol.) am Rückflußkühler erwärmt. Die Lösung färbt sich allmählich gelb. Nach ungefähr einstündigem Erhitzen trübt sich die Flüssigkeit, und ein schwach gelber Niederschlag scheidet sich schwammig ab. Bei weiterem Kochen geht der Niederschlag in ein gelbrotes, krystallines Produkt über. Dieses wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und getrocknet. Durch nochmaliges Erhitzen der Mutterlauge mit Hydrazinhydrat wird eine geringe, weitere Menge der gleichen Substanz erhalten. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Produkt schmilzt über 300° und ist in Wasser sehr leicht löslich. Schüttelt man seine wäßrige Lösung mit Benzaldehyd, so erhält man Benzaldazin neben in Äther unlöslichem Benzalhemimellithsäurehydrazihydrazid. Die Substanz stellt somit wahr-

[1]) Ber. 25, 652 (1892); 26, 1797 (1893); Ann. Chem. 290, 206, 217 (1896).

scheinlich das Diammoniumsalz des Hydrazihydrazids dar. Zur Überführung in das reine salzsaure Hydrazihydrazid wird das Produkt in wenig kaltem Wasser suspendiert und unter Umschütteln tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach vorübergehender Lösung beginnt plötzlich die Abscheidung eines weißen, flockigen Niederschlags. Dieser wird abfiltriert und öfter mit kaltem Wasser gewaschen. Nach mehrtägigem Trocknen über Kali bildet das Salz ein weißes, krystallines Pulver. Die Ausbeute beträgt bis zu 78%.

I. 0,0912 g gaben 17,8 ccm N bei 18° und 747 mm.
0,8341 g gaben 0,477 g AgCl.
II. 0,2870 g gaben 0,1571 g AgCl.

	Berechnet für $C_3H_8O_3N_4$, HCl (256,5):	Gefunden: I.	II.
N	21,83	22,15	— %
Cl	13,84	14,15	13,54 „ .

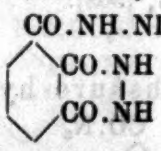
Das salzsaure Hydrazihydrazid ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, dagegen leicht in verdünnter Salzsäure und fällt aus dieser Lösung durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure wieder aus. Von heißem Wasser wird das Salz mit gelber Farbe aufgenommen; beim Erkalten scheidet sich freies Hydrazihydrazid aus. Unter dem Mikroskop zeigt das Salz einen Filz von feinsten Nädelchen, die erst bei starker Vergrößerung sich als anisotrop erweisen. Sein Schmelzpunkt liegt über 300°.

Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salzsäure wird die primäre Hydrazidogruppe als Hydrazinsalz abgespalten.

0,3832 g salzsaures Hemimellithsäurehydrazihydrazid wurden mit verdünnter Salzsäure 18 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, die Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt und das erhaltene Benzaldazin gewogen.

	Berechnet für die Abspaltung von 1 Mol. Hydrazin:	Gefunden:
Benzaldazin	0,3107 g	0,3176 g.

Hemimellithsäure-hydrazi-hydrazid,



Salzsaures Hemimellithsäurehydrazihydrazid wird in viel Wasser durch Kochen gelöst. Die Lösung ist anfänglich gelb,

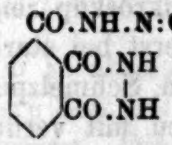
später rot gefärbt. Beim Erkalten scheidet sich ein gelbes, salzsäurefreies Produkt ab, das im Vakuum getrocknet ein mikrokrystallines Pulver darstellt und bei der Analyse auf Hemimellithsäurehydrazihydrazid stimmende Zahlen lieferte.

I. 0,1000 g gaben 0,1796 g CO_2 und 0,0322 g H_2O.
0,0481 g gaben 10,8 ccm N bei 16° und 745 mm.
II. 0,0539 g gaben 11,6 ccm N bei 10° und 758 mm.

	Berechnet für $C_9H_8O_3N_4$ (220):	Gefunden: I.	II.
C	49,09	48,98	— %
H	3,64	3,58	— „
N	25,45	25,65	25,70 „ .

Das Hydrazihydrazid ist in heißem Wasser sehr schwer löslich, noch schwerer in heißem absolutem Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt über 300°. Die heiße, wäßrige Lösung gibt mit Chlorbaryum keine Fällung, während Kupfersulfat daraus ein gelbbraunes Kupfersalz und Silbernitrat ein rasch dunkel werdendes Silbersalz abscheidet. Mit Quecksilberchlorid entsteht ein gelber Niederschlag, mit Eisenchlorid fällt ein rotes Eisensalz aus.

Benzal-hemimellithsäure-hydrazi-hydrazid,

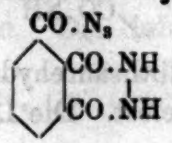


Scheidet sich beim Schütteln der Lösung des salzsauren Hydrazihydrazids in verdünnter Salzsäure mit der berechneten Menge Benzaldehyd als weißer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Alkohol und Äther gut gewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Die Substanz bildet ein mikrokrystallines Pulver, das über 300° schmilzt und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

0,0447 g gaben 6,9 ccm N bei 12° und 757 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3N_4$ (308):	Gefunden:
N 18,18	18,25 % .

Hemimellithsäure-hydrazi-azid,



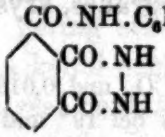
In eine gut gekühlte Lösung von 1 g salzsaurem Hydrazihydrazid in verdünnter Salzsäure läßt man unter Umschütteln eine konzentrierte wäßrige Lösung von 0,5 g Natriumnitrit eintropfen. Das Hydraziazid fällt sofort als weißer, flockiger Niederschlag aus. Dieser wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf porösem Ton im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,0537 g gaben 13,3 ccm N bei 12° und 760 mm.

Berechnet für $C_9H_5O_3N_5$ (231):		Gefunden:
N	30,30	29,40 %.

Hemimellithsäurehydraziazid ist ein weißes, in Äther unlösliches Pulver. Auf einem Platinblech in die Flamme gebracht, verpufft es. In Alkali löst es sich mit vorübergehend gelber Farbe und wird dabei sofort verseift.

Hemimellithsäure-hydrazi-anilid,

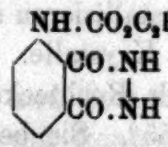


1 g trockenes Azid wird mit 1 g frisch destilliertem Anilin über freier Flamme am Rückflußkühler allmählich erwärmt. Die Mischung bläht sich stark auf und entwickelt nach einiger Zeit Stickstoffwasserstoffsäure. Vorübergehend entsteht eine klare, gelbe Lösung, aus der sich beim Erkalten Krystalle abscheiden. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Hemimellithsäurehydrazianilid ist ein gelbes, krystallines Pulver, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist und über 300° schmilzt.

0,1124 g gaben 15,6 ccm N bei 27° und 748 mm.
0,0614 g gaben 8,2 ccm N bei 17° und 747 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N_3$ (281):		Gefunden: I.	II.
N	14,94	15,07	15,23 %.

Urethan aus Hemimellithsäure-hydrazi-azid,



Das trockne Azid wird mit ganz absolutem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt. Schon bei 40°

beginnt Stickstoffentwicklung, die bei 50° sehr lebhaft wird. Aus der zunächst entstehenden gelben Lösung scheidet sich noch in der Wärme ein schwach gelbes, krystallinisches Pulver ab, das abgesaugt und getrocknet wird. Dieser Körper ist kein reines Urethan.

0,1155 g gaben 0,2155 g CO_2 und 0,0848 g H_2O.
0,1500 g gaben 20 ccm N bei 22° und 757 mm.

	Berechnet für Urethan $C_{11}H_{11}O_4N_3$ (249):	Harnstoff $C_{17}H_{12}O_5N_6$ (380):	Gefunden:
C	53,01	53,68	50,88 %
H	4,42	3,16	3,35 „
N	16,87	22,11	15,04 „ .

Das alkoholische Filtrat wird eingeengt. Auf Zusatz von Wasser fällt reines Urethan aus. Die Ausbeute ist gering. Die Substanz bildet ein weißgraues, krystallines Pulver. Schmelzpunkt über 300°.

0,0340 g gaben 0,0663 g CO_2 und 0,0160 g H_2O.
0,0520 g gaben 7,8 ccm N bei 19° und 757 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{11}O_4N_3$ (249):	Gefunden:
C 53,01	53,18 %
H 4,42	5,23 „
N 16,87	17,18 „ .

Harnstoff aus Hemimellithsäure-hydrazi-azid,

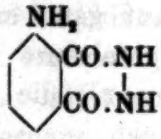
Frisches, noch feuchtes Azid wird mit viel Wasser am Rückflußkühler erhitzt. Unter Entwicklung von Kohlensäure geht die Substanz in Lösung. Wie das gleichzeitige Auftreten des Geruches nach Stickstoffwasserstoffsäure zeigt, wird ein Teil des Azids dabei verseift. Aus der filtrierten Lösung fällt beim Erkalten der erwartete Harnstoff in farblosen, seideglänzenden Nadeln aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser erhält man schlank säulenförmige Krystalle. Die begrenzenden Längsflächen derselben sind teils Rechtecke, teils Parallelogramme mit dem spitzen Winkel 55°. Sie besitzen alle hohe Doppelbrechung. Die rechtwinkligen Felder löschen gerade aus, die Parallelogramme besitzen eine Auslöschungsschiefe von ca. 30°.

Die Krystalle sind somit wahrscheinlich monoklin. Schmelzpunkt über 300°. Die Ausbeute beträgt, auf das angewandte salzsaure Hydrazihydrazid berechnet, 40% der Theorie.

0,1592 g gaben 0,3121 g CO_2 und 0,0898 g H_2O.
0,0807 g gaben 14,8 ccm N bei 18° und 767 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_2N_6$ (380):		Gefunden:
C	53,68	53,46 %
H	3,16	2,78 „
N	22,11	21,38 „ .

o-Amino-phtalsäure-hydrazid,



I. Darstellung aus dem Urethan. Da die Ausbeuten an reinem Urethan nur gering sind, so wurde das bei der Zersetzung des Azids mit Alkohol erhaltene unreine Hauptprodukt (vgl. S. 96) zur Hydrolyse benutzt. Dieses wurde mit konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr 4—5 Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Öffnen entwichen Gase. Der Rohrinhalt bestand aus einer schwach gelb gefärbten Lösung, die kleine Nadeln enthielt. Durch Verdünnen mit Wasser wurde alles gelöst. Eine Probe der Lösung wurde mit Benzaldehyd geschüttelt; es bildete sich kein Benzaldazin. Beim Eindampfen der filtrierten Lösung wurde ein schwach gefärbtes Produkt in kleinen Nadeln erhalten, das abgesaugt und vorsichtig mit Wasser gewaschen wurde.

I. 0,0387 g gaben 0,0771 g CO_2 und 0,0160 g H_2O.
0,0386 g gaben 7,8 ccm N bei 16° und 761 mm.
II. 0,1682 g gaben 0,3345 g CO_2 und 0,0638 g H_2O.
0,1705 g gaben 34,4 ccm N bei 17° und 756 mm.

	Berechnet für $C_9H_7O_2N_3$ (177):	Gefunden: I.	II.
C	54,24	54,33	54,24 %
H	3,95	4,59	4,21 „
N	23,73	23,59	23,29 „ .

II. Darstellung aus dem Harnstoff. 2 g reiner Harnstoff (s. S. 96) wurden mit konzentrierter Salzsäure im Rohr 2 Stunden lang auf 100° erhitzt, bis in der Wärme alles gelöst schien. Beim Abkühlen der Flüssigkeit schieden sich feine

Nadeln ab. Durch Verdünnen mit Wasser ging alles in Lösung, in der sich mittels Benzaldehyd Spuren von Hydrazin nachweisen ließen. Die filtrierte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad langsam eingeengt, bis auf der Oberfläche eine geringe Krystallabscheidung eintrat. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Brei von Krystallen. Letzterer ward scharf abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen, um möglicherweise noch vorhandenes salzsaures Hydrazin in Lösung zu bringen. Die Ausbeute betrug 1 g gleich 54% der Theorie. Das Produkt war völlig identisch mit der nach I. durch Hydrolyse des Urethans gewonnenen Substanz. Auf ganz anderem Wege, von dem sauren Ester der o-Nitrophtalsäure ausgehend, haben neuerdings Curtius und Semper[1]) die gleiche Verbindung dargestellt.

o-Aminophtalsäurehydrazid bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln, welche über 300° schmelzen. Unter dem Mikroskop erkennt man äußerst fein verteilte, doppelbrechende Schüppchen, die zu größeren Knollen vereinigt sind. In Wasser und ebenso in Alkohol ist es unlöslich. In verdünnten Säuren und in Alkalien ist es dagegen leicht löslich, wird aber durch konzentrierte Säuren als säurefreie Substanz wieder ausgefällt! Die Verbindung löst sich ferner in heißem Eisessig zu einer prächtig blau fluoreszierenden Flüssigkeit. Die Lösung in Ammoniak gibt beim Eintrocknen kein Ammonsalz. Mit Silbernitrat wird daraus ein gelblichgrünes, unlösliches Silbersalz niedergeschlagen. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf o-Aminophtalhydrazid in alkalischer Lösung entsteht ein festes, weißes Produkt, das in heißem Alkohol schwer, in Eisessig leichter löslich ist. Die aus letzterem Mittel umkrystallisierte Substanz ergab aber bei der Analyse nicht die erwarteten Werte. Behandelt man eine Lösung des o-Aminophtalhydrazids in ganz verdünnter Salzsäure unter Abkühlen mit Natriumnitrit, und gibt man alsdann die Flüssigkeit in eine alkalische Resorcinlösung, so tritt sofort intensive Rotfärbung auf; durch verdünnte Schwefelsäure wird aus dieser alkalischen Lösung ein prächtig roter, gelatinöser Azofarbstoff gefällt. Seine Lösung in Alkali färbt die Pflanzenfaser gelb.

---

[1]) Ber. 46, 1170 (1913).

Hydrolyse des o-Amino-phtalsäure-hydrazids.

Durch anhaltende Einwirkung starker Salzsäure spaltet das Aminohydrazid 1 Mol. Hydrazinsalz ab; die so entstehende o-Aminophtalsäure geht aber zugleich unter Verlust von 1 Mol. Kohlendioxyd in salzsaure m-Aminobenzoësäure über. Letztere wird in gleicher Weise auch direkt aus dem Harnstoff (s. S. 96) erhalten.

Der aus dem Hydraziazid dargestellte Harnstoff wurde im Rohr 36—40 Stunden lang mit konzentrierter Salzsäure auf 145—150° unter Druck erhitzt, bis nach dem Öffnen des Rohres keine Kohlensäure mehr entwich. Der Rohrinhalt war von feinen Nadeln durchsetzt. Alles wurde in Wasser gelöst, die filtrierte Lösung zur Entfernung der Salzsäure auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand wieder mit Wasser aufgenommen und mit Benzaldehyd geschüttelt. Das gebildete Benzaldazin wurde abfiltriert und das Filtrat durch Schütteln mit Äther vom überschüssigen Benzaldehyd befreit. Die wäßrige Lösung wurde dann langsam eingedampft. Es schieden sich derbe, gelbbraun gefärbte Prismen ab. Diese wurden in Wasser gelöst und mit Tierkohle gekocht. Das Filtrat wurde vorsichtig eingedunstet, bis sich auf der Oberfläche kleine Krystalle zeigten. Beim Erkalten schieden sich durchsichtige Nadeln ab, die bei 268° unter Zersetzung und Dunkelfärbung zu schmelzen begannen.

Dieselbe Substanz wurde auch erhalten aus reinem o-Aminophtalsäurehydrazid sowie aus dem zur Trockne verdampften Filtrat des rohen Hydrazids durch anhaltende Einwirkung starker Salzsäure in der oben angegebenen Weise.

Die Substanz zeigte die Eigenschaften und Zusammensetzung der salzsauren m-Aminobenzoësäure. Nur der Kohlenstoffgehalt wurde stets zu niedrig gefunden.

I. Aus dem Harnstoff dargestellte Substanz.

0,1453 g gaben 0,2473 g CO_2 und 0,0607 g H_2O.
0,0611 g gaben 4,5 ccm N bei 23° und 748 mm.
0,1612 g gaben 0,1337 g AgCl.

II. Aus reinem o-Aminophtalhydrazid dargestellte Substanz.

0,4121 g gaben 0,6988 g CO_2 und 0,1713 g H_2O.
0,0775 g gaben 5,6 ccm N bei 17° und 761 mm.
0,1868 g gaben 0,1508 g AgCl.

III. Aus dem Filtrat des rohen Hydrazids dargestellte Substanz.

0,1089 g gaben 0,1762 g CO_2 und 0,0455 g H_2O.
0,1018 g gaben 7,2 ccm N bei 15° und 764 mm.

	Berechnet für $C_7H_7O_2N$, HCl (173,5):	Gefunden: I.	II.	III.
C	48,41	46,42	46,25	46,25 %
H	4,61	4,64	4,62	4,86 „
N	8,06	8,17	8,40	8,33 „
Cl	20,46	20,51	19,97	— „ .

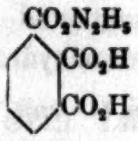
Mit Platinchlorid gab die konzentrierte, wäßrige Lösung das schon von Cahours[1]) beschriebene, durch seine Form charakteristische Doppelsalz. Es sind feine Nadeln, die, von einem gemeinsamen Zentrum ausgehend, kleine, sternförmige Gruppen bilden. Sublimiert man salzsaure m-Aminobenzoësäure, so erhält man schöne, farblose, glänzende Prismen; diese erwiesen sich durch die Analyse als unveränderte Substanz. Die diazotierte Säure gab mit Resorcinlösung einen in Alkali löslichen Azofarbstoff.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Hemimellithsäure.

10 g Hemimellithsäure wurden mit 5 g Hydrazinhydrat längere Zeit am Rückflußkühler erwärmt. Es entstand eine dickflüssige Masse, die beim Erkalten teilweise fest wurde. Der Brei wurde mit kaltem Wasser übergossen, wobei ein Teil in Lösung ging. Der Rückstand wurde abfiltriert.

Das Filtrat gab auf Zusatz von Salzsäure eine weißgelbe Fällung, die abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 173° unter Zersetzung erhalten wurde. Die wäßrige Lösung lieferte mit Benzaldehyd Benzaldazin, das an seinem Schmp. 93° erkannt wurde. Das Filtrat vom Benzaldazin wurde nach dem Ausziehen des überschüssigen Benzaldehyds mit Äther zur Trockne eingedampft. Der Rückstand zeigte den Schmelzpunkt der Hemimellithsäure. Nach diesem Verhalten sowie der Analyse stellt obige Substanz vom Schmp. 173° ein zweifach saures Diammoniumsalz der Hemimellithsäure mit 3 Mol. Krystallwasser dar:

[1]) Ann. chim. phys. [3] 53, 322 (1858).



$+ 3H_2O$.

I. 0,2196 g gaben 0,2988 g CO_2 und 0,0907 g H_2O.
0,2035 g gaben 16 ccm N bei 14° und 760 mm.
II. 0,2042 g gaben 0,2814 g CO_2 und 0,0867 g H_2O.
0,1070 g gaben 8,4 ccm N bei 17° und 762 mm.

	Berechnet für $C_9H_{16}O_9N_2$ (296):	Gefunden: I.	II.
C	36,49	37,10	37,58 %
H	5,40	4,58	4,71 „
N	9,46	9,25	9,13 „ .

Der, wie oben angegeben, bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Hemimellithsäure erhaltene, in kaltem Wasser schwer lösliche Rückstand wurde in heißem Wasser gelöst. Beim Erkalten schied sich ein gelbes Pulver ab. Dieses war löslich in Alkalien und wurde daraus mit Säuren wieder abgeschieden. Der Stickstoffgehalt der Substanz schien darauf hinzudeuten, daß Hemimellithsäurehydrazihydrazid vorlag.

0,0946 g gaben 21,8 ccm N bei 15° und 749 mm.

Berechnet für $C_9H_8O_3N_4$ (220):	Gefunden:
N 25,45	26,60 % .

Es gelang aber nicht, die Substanz in das gut charakterisierte salzsaure Hydrazihydrazid überzuführen. Vielmehr wurde stets das schwer lösliche Produkt zurückerhalten. Wurde die Substanz mit konzentrierter Salzsäure angerieben und die breiige Masse abgesaugt, so hatte dieselbe keine Salzsäure aufgenommen. Auch das Filtrat gab auf Zusatz von Wasser eine salzsäurefreie Fällung.

Einwirkung von Jod auf Hemimellithsäure-hydrazihydrazid.

1 g salzsaures Hydrazihydrazid wurde, um die freie Salzsäure zu binden, mit einer alkoholischen Lösung von 0,2 g Hydrazinhydrat übergossen. Die Substanz ging beim Erwärmen nicht in Lösung. Nunmehr wurden 0,5 g Jod in Alkohol so schnell zufließen gelassen, als Entfärbung eintrat, und noch einige Zeit erhitzt. Auch jetzt trat keine völlige Lösung ein.

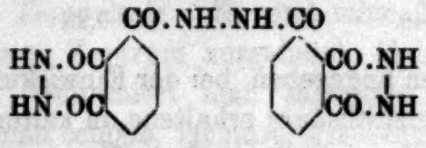
Der Rückstand wurde abgesaugt und erwies sich durch die Analyse als unverändertes Hydrazihydrazid.

0,2573 g gaben 57,4 ccm N bei 14° und 758 mm.

Berechnet für $C_2H_8O_2N_4$ (220):		Gefunden:
N	25,45	26,18 %.

Das Filtrat wurde noch 4 Stunden lang mit neuer alkoholischer Jodlösung erwärmt und dann eingedampft. Der Rückstand wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Substanz war gleichfalls unverändertes Hydrazihydrazid.

Das erwartete symmetrische Dihydrazid



konnte bis jetzt nicht erhalten werden.

Mitteilungen aus dem Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

Chlorosalze des Rutheniums;

von

A. Gutbier und F. Krauss.[1])

I. Pentachlororutheniate.

In Gemeinschaft mit H. Zwicker[2]) und mit G. A. Leuchs[3]) hat der eine von uns früher mitgeteilt, daß sich beim Ruthenium merkwürdigerweise am leichtesten Verbindungen von der Zusammensetzung: $[R.NH_3]_2RuX_6$, also Hexahalogenorutheniate, rein bereiten lassen, während die Darstellung von Pentahalogenorutheniaten organischer Ammoniumverbindungen, über die bisher noch gar nichts bekannt geworden ist, trotz vielfacher Versuche nicht gelang. Die hervorragend gut krystallisierenden Präparate, die H. Zwicker[4]) nach den zur Bereitung von Pentachlorosalzen führenden Methoden erhielt, waren nämlich nicht nach: $[R.NH_3]_2RuCl_5$ zusammengesetzt, sondern entsprachen der Formel: $[R.NH_3]_4RuCl_7$. Sie änderten diese ihre Zusammensetzung auch nicht, wenn sie mehrmals aus wäßriger oder aus alkoholischer Salzsäure umkrystallisiert wurden.[5])

---

[1]) Kurzer Auszug aus der Dissertation von Ferdinand Krauss, „Studien über das Ruthenium". Erlangen 1914.

[2]) Ber. 40, 690 (1907). [3]) Ber. 44, 306 (1911).

[4]) Vgl. hierzu die Dissertation von Hermann Zwicker, „Studien über das Ruthenium". Erlangen 1906.

[5]) Da, wie oben erwähnt, die Produkte ganz vortrefflich krystallisierten und in ihrer Zusammensetzung durch mehrfaches Umkrystallisieren nicht geändert wurden, und da außerdem die Analysenresultate H. Zwickers durch einen so ausgezeichneten Analytiker, wie Herrn Dr. H. Weil in München — ich verdanke dem verehrten Kollegen die Ausführung der Elementaranalysen und der Chlorbestimmungen — durchaus bestätigt wurden, stehe ich nicht an, die von H. Zwicker erhaltenen Präparate in dieser Fußnote mit wenigen Worten zu beschreiben, indem ich betr. der zahlreichen Originalanalysenzahlen auf die

Es war daher schon früher eine erneute eingehende Experimentaluntersuchung über die Pentachlorosalze des Rutheniums angekündigt worden, die wir im vergangenen Jahre haben ausführen können und über deren Ergebnisse wir im folgenden kurz berichten wollen.[1])

Wie jetzt erkannt wurde, liegt die Hauptschwierigkeit bei der Bereitung der weiter unten beschriebenen Pentachlororutheniate — abgesehen von der verhältnismäßig großen Zer-

---

Dissertation meines Mitarbeiters verweise. Ich betone aber ausdrücklich, daß bei den neuen, von F. Krauss angestellten Versuchen Verbindungen von solcher Zusammensetzung nicht wieder beobachtet wurden.

1. Methylammoniumverbindung, $[CH_3.NH_3]_4RuCl_7$,

bildet dunkelrotbraune, glänzende Nadeln.

Berechnet für $C_4H_{24}N_4RuCl_7$:		Gefunden (Mittel):
Ru	21,27	21,42 %
C	10,04	10,27 „
H	5,06	5,29 „
N	11,72	11,84 „ .

2. Äthylammoniumverbindung, $[C_2H_5.NH_3]_4RuCl_7$,

wurde in prächtig glänzenden, rotbraunen, federförmigen Nadeln und in kleinen unregelmäßigen Platten erhalten.

Berechnet für $C_8H_{32}N_4RuCl_7$:		Gefunden (Mittel):
Ru	19,04	19,13 %

3. Äthylendiammoniumverbindung, $[C_2H_4.N_2H_6]_2RuCl_7$,

lag in Gestalt roter bis braunroter, glänzender, kleiner Nadeln und Blättchen vor.

Berechnet für $C_4H_{30}N_4RuCl_7$:		Gefunden (Mittel):
Ru	21,45	21,27 %
H	4,25	4,59 „
N	11,82	11,76 „ .

4. Propylendiammoniumverbindung, $[C_3H_6.N_2H_6]_2RuCl_7$,

krystallisiert in purpurroten, glitzernden Blättchen und Nadeln.

Berechnet für $C_6H_{34}N_4RuCl_7$:		Gefunden (Mittel):
Ru	20,25	20,16 %
C	14,34	13,97 „
H	4,81	4,86 „
N	11,16	11,86 „
Cl	49,43	49,32 „ .

Die Substanzen wurden, wie üblich, lufttrocken analysiert.

A. Gutbier.

[1]) Betr. aller Einzelheiten wird auf die Dissertation von F. Krauss verwiesen.

setzlichkeit der Wasserstoffruthenichloridlösung[1]) — in der Notwendigkeit, die ihrem Gehalte nach bekannten Lösungen der Bestandteile so miteinander reagieren zu lassen, daß die ruthenhaltige Flüssigkeit mindestens im vier- bis fünffachen Überschusse zugegen ist. Da nun aber die Wasserstoffruthenichloridlösung ihrerseits schon bei gewöhnlicher Temperatur ein vorzügliches Lösungsmittel für die Chlorosalze ist, so ergibt sich, daß die Konzentration der gelösten Komponenten für jeden einzelnen Versuch auf das genaueste abgestimmt werden muß, damit möglichst schon bei dem ersten Vermischen der Flüssigkeiten krystallinische Abscheidungen gewonnen werden. Das war begreiflicherweise trotz sehr sorgfältig gewählter Versuchsbedingungen nicht in allen Fällen zu erzielen; dann verfuhr man so, daß man das Reaktionsgemisch einfach sich selbst überließ, bis nach kürzerer oder längerer Zeit die Bildung von Krystallen erfolgte.[2])

Weiter sind verschiedene Versuchsreihen angestellt worden, um das geeignete Lösungsmittel ausfindig zu machen, aus dem die Chlorosalze unzersetzt umkrystallisiert werden können.

Wie vorauszusehen war, eignet sich Wasser für diesen Zweck gar nicht, denn es wirkt auf die Chlorosalze genau so zersetzend ein, wie auf Ruthenichlorid bzw. Wasserstoffruthenichlorid allein: Die Verbindungen scheinen zunächst unzersetzt in Lösung zu gehen und bilden dunkelrotbraune Flüssigkeiten, die aber, je nach der Konzentration, langsamer oder schneller nachdunkeln und bald ganz undurchsichtig schwarz sind. Wasser als Lösungsmittel ruft also tiefgreifende, hydrolytische Zersetzungserscheinungen hervor.

[1]) Die Leichtzersetzlichkeit dieser Lösung kann durch erhöhte Konzentration an Chlorwasserstoff so gut wie aufgehoben werden. Doch wirkt eine solche Erhöhung auf die Bildung mancher Anlagerungsverbindungen ungünstig ein, da einige Ammoniumhalogenide die Eigenschaft haben, aus stark salzsaurer Wasserstoffruthenichloridlösung für sich allein auszukrystallisieren, also die Anlagerungsverbindung nicht zu bilden. Es wurde daher bei unseren Versuchen möglichst immer mit frisch bereiteten Flüssigkeiten gearbeitet.

[2]) Hervorgehoben muß werden, daß alle weiter unten beschriebenen Präparate direkt als krystallinische Niederschläge gewonnen wurden. Die Abscheidung von amorphen, öligen oder gar harzigen Produkten, wie man sie sonst bei der Synthese von Halogenosalzen so oft antrifft, wurde hier in keinem Falle beobachtet.

Auch Alkohol eignet sich, wie bei so vielen anderen Halogenosalzen, hier nicht als Reinigungsmittel. Absoluter Alkohol besitzt den Verbindungen gegenüber ein viel zu geringes Lösungsvermögen, als daß er als Lösungsmittel in Betracht kommen könnte, und wasserhaltiger Alkohol ist infolge seines Wassergehaltes genau so gefährlich als Wasser allein.

Dagegen fanden wir in mäßig verdünnter Salzsäure ein vorzügliches Mittel, um die Verbindungen rein zu erhalten. Die Chlorosalze lösen sich in heißer Salzsäure reichlich zu dunkelrotbraunen Flüssigkeiten auf und scheiden sich daraus beim Erkalten rein wieder aus. Wir haben uns daher zur Reinigung der Anlagerungsverbindungen ein für alle Male mäßig verdünnter Salzsäure bedient.

Die umkrystallisierten Präparate stellen prachtvoll glänzende[1]), schön farbige Krystalle dar, die sich an der Luft beliebig lange Zeit aufbewahren lassen, ohne die geringsten Zersetzungserscheinungen aufzuweisen.[2]) Von einer krystallographischen Untersuchung der Präparate mußte leider abgesehen werden, da die Pentachlororutheniate teils zu winzige, teils undurchsichtige Aggregate bilden, an denen Messungen nicht vorgenommen werden konnten.

Experimenteller Teil.

Bearbeitet von F. Krauss.

Als Ausgangsmaterial diente chemisch reines Ruthenium, das ursprünglich von W. C. Heraeus-Hanau geliefert worden war und nach dem bereits beschriebenen Verfahren über das Tetroxyd in Wasserstoffruthenichlorid übergeführt[3]) wurde. — Die Ammoniumchloride wurden teils als solche von C. A. F. Kahl-

[1]) Sie weisen meist Glasglanz, mitunter auch Diamantglanz auf.

[2]) Somit lassen sich diese Stoffe auch zur Analyse an der Luft trocknen, doch wurde erkannt, daß die letzten Spuren von Feuchtigkeit von den Präparaten an der Luft nur sehr schwer abgegeben werden. Infolgedessen haben wir es vorgezogen, die Analysensubstanzen, nachdem sie einige Tage lang auf mehrfach gewechseltem Filtrierpapier an der Luft gelegen hatten, im Exsiccator über konzentrierter Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht zu trocknen.

[3]) Z. angew. Chem. 22, 487 (1909). Vgl. hierzu auch die kritischen Untersuchungen, die F. Krauss in seiner Dissertation beschrieben hat.

baum-Berlin bezogen, teils aus den entsprechenden Aminen, die die gleiche Firma geliefert hatte, selbst bereitet.

Die Analysen waren im allgemeinen mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft, weil die Anlagerungsverbindungen schon bei geringer Temperatursteigerung die Neigung aufweisen, zu versprühen bzw. zu verspritzen oder in unangenehmer Weise zusammenzufließen und dann beim weiteren Erhitzen sich aufzublähen. Man konnte daher nicht anders verfahren, als die exsiccatortrockenen Substanzen in tarierte Rosetiegel einzuwiegen und in diesen unter höchst vorsichtiger Steigerung der Temperatur durch Wasserstoff zu zersetzen. Die vollständige Reduktion wird durch Erhitzen unter Wasserstoff auf Rotglut herbeigeführt, worauf man das Metall im Wasserstoffstrome der Abkühlung überläßt. Man erhält unter diesen Bedingungen auch bei Anwendung recht geringer Substanzmengen befriedigende und sehr gut untereinander übereinstimmende Ergebnisse.

1. Methylammoniumpentachlororutheniat, $[CH_3 . NH_3]_2RuCl_5$.

Beim Vermischen der einigermaßen konzentrierten Lösungen der Bestandteile scheidet sich sogleich ein dunkler, krystallinischer Niederschlag aus, der gereinigt in Gestalt rötlichschwarzer, prächtig glänzender Krystalle vorliegt.

0,0697 g gaben 0,0207 g Ru.

Berechnet für $C_2H_{12}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	29,64	29,70 %.

2. Dimethylammoniumpentachlororutheniat, $[(CH_3)_2 . NH_2]_2RuCl_5$.

Zur Gewinnung der krystallisierten Abscheidung ist eine ziemlich hohe Konzentration der gelösten Komponenten erforderlich. Da aber unter diesen Bedingungen immer recht unreine Krystallisationen erhalten werden, geht man zweckmäßig so vor, daß man das Reaktionsgemisch vorsichtig auf dem Wasserbade eindunstet, bis sich die erste Spur einer Krystallisation zeigt. Läßt man dann erkalten, so gewinnt man eine reichliche Abscheidung des Chlorosalzes. Die reine Verbindung stellt kleine, schwarze Krystalle mit rötlichem Schein und starkem Glanze dar.

0,0961 g gaben 0,0260 g Ru.

Berechnet für $C_4H_{16}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	27,40	27,05 %.

3. Trimethylammoniumpentachlororutheniat, $[(CH_3)_3 . NH]_2RuCl_5$.

Scheidet sich aus stärker konzentrierten Lösungen sogleich aus und bildet gereinigt schwarze, lebhaft glänzende Krystalle.

0,1137 g gaben 0,0282 g Ru.

Berechnet für $C_6H_{20}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	25,48	24,80 %.

4. Tetramethylammoniumpentachlororutheniat, $[(CH_3)_4 . N]_2RuCl_5$.

Diese Verbindung ist verhältnismäßig schwer löslich und krystallisiert daher schon aus dem stärker verdünnten Reaktionsgemische aus. Sie erscheint gereinigt in Form kleiner, schwarzer Kryställchen.

0,0419 g gaben 0,0099 g Ru.

Berechnet für $C_8H_{24}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	23,80	23,63 %.

5. Äthylammoniumpentachlororutheniat, $[C_2H_5 . NH_3]_2RuCl_5$.

Fällt aus stärker konzentrierten Lösungen sogleich als tief dunkler, krystallinischer Niederschlag aus und stellt gereinigt prächtig glänzende, schwarze Krystalle dar.

0,0349 g gaben 0,0098 g Ru.

Berechnet für $C_4H_{16}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	27,40	28,08 %.

6. Diäthylammoniumpentachlororutheniat, $[(C_2H_5)_2 . NH_2]_2RuCl_5$.

Die Bereitung dieser Anlagerungsverbindung in analysenreinem Zustande bereitete ziemlich große Schwierigkeiten. Man erhielt beim Einengen des Reaktionsgemisches ein krystallinisches, schwarzes Präparat, das bei der Reinigung in lebhaft glänzende, schwarze Kryställchen überging. Diese halten die letzten Spuren von Feuchtigkeit mit außerordentlich großer Hartnäckigkeit zurück und lieferten erst dann unzweideutige Analysenergebnisse, nachdem sie tagelang im Exsiccator auf-

bewahrt worden waren, wobei sich schließlich Gewichtskonstanz einstellte.

0,0334 g gaben 0,0079 g Ru.

Berechnet für $C_8H_{24}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	23,80	23,65 %.

7. Triäthylammoniumpentachlororutheniat, $[(C_2H_5)_3.NH]_2RuCl_5$.

Erweist sich als bei weitem schwerer löslich, als die vorige Verbindung und scheidet sich demgemäß sogleich als tief dunkler, krystallinischer Niederschlag aus, wenn die gelösten Bestandteile in mittlerer Konzentration zusammengebracht werden. Aus mäßig verdünnter Salzsäure krystallisiert die reine Verbindung in ziemlich großen, aber undefinierbaren, glänzenden, schwarzen Krystallen aus.

0,1113 g gaben 0,0226 g Ru.

Berechnet für $C_{12}H_{32}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	21,04	20,31 %.

8. Tetraäthylammoniumpentachlororutheniat, $[(C_2H_5)_4.N]_2RuCl_5$.

Stellt im gereinigten Zustande kleine, schwarze Kryställchen von sehr lebhaftem Glanze dar.

0,0558 g gaben 0,0108 g Ru.

Berechnet für $C_{16}H_{40}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	18,86	19,35 %.

9. n-Propylammoniumpentachlororutheniat, $[C_3H_7.NH_3]_2RuCl_5$.

Scheidet sich erst aus verhältnismäßig stärker konzentrierten Lösungen aus und bildet gereinigt schwarze, glänzende Nädelchen.

0,0272 g gaben 0,0070 g Ru.

Berechnet für $C_6H_{20}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	25,48	25,74 %.

10. i-Propylammoniumpentachlororutheniat, $[C_3H_7.NH_3]_2RuCl_5$.

Verhält sich in betreff seiner Abscheidung wie die vorhergehend beschriebene Verbindung und liegt nach der Reinigung in Form schwarzer, glänzender Nädelchen vor.

0,0255 g gaben 0,0063 g Ru.

Berechnet für $C_6H_{20}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	25,48	24,71 %.

11. Dipropylammoniumpentachlororutheniat, $[(C_3H_7)_2 . NH_3]_2RuCl_5$.

Scheidet sich ebenfalls nur unter Anwendung höher konzentrierter Lösungen direkt krystallinisch aus und liefert beim Umkrystallisieren glänzende, rote Kryställchen.

0,0372 g gaben 0,0075 g Ru.

Berechnet für $C_{12}H_{32}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	21,04	20,16 %.

12. Tripropylammoniumpentachlororutheniat, $[(C_3H_7)_3 . NH]_2RuCl_5$.

Krystallisiert aus ziemlich konzentrierten Lösungen der Bestandteile nach und nach aus und wird bei der Reinigung in sehr kleinen, schwarzen Nädelchen zurückgewonnen, die rotstichig sind und lebhaften Glanz aufweisen.

0,0336 g gaben 0,0059 g Ru.

Berechnet für $C_{18}H_{44}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	17,92	17,56 %.

13. n-Butylammoniumpentachlororutheniat, $[C_4H_9 . NH_3]_2RuCl_5$.

Beim vorsichtigen Einengen der vermischten Komponenten scheidet sich das Reaktionsprodukt als tief dunkler, krystallinischer Niederschlag aus, der nach der üblichen Reinigung in Gestalt von lebhaft glänzenden, schwarzen, kleinen Krystallen vorliegt.

0,0251 g gaben 0,0059 g Ru.

Berechnet für $C_8H_{24}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	23,80	23,51 %.

14. i-Butylammoniumpentachlororutheniat, $[C_4H_9 . NH_3]_2RuCl_5$.

Krystallisiert nach und nach aus und wird bei der Reinigung in prächtig glänzenden, rötlichbraunen Kryställchen zurückgewonnen.

0,0393 g gaben 0,0093 g Ru.

Berechnet für $C_8H_{24}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	23,80	23,66 %.

15. Di-i-Butylammoniumpentachlororutheniat, $[(C_4H_9)_2 . NH_2]_2RuCl_5$.

Ist nur bei Anwendung größerer Mengen der Komponenten und in höherer Konzentration zu gewinnen, läßt sich aber dann verhältnismäßig leicht reinigen und bildet glänzende, dunkelrote Kryställchen.

0,0303 g gaben 0,0056 g Ru.

Berechnet für $C_{16}H_{40}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	18,86	18,48 %.

16. Tri-i-Butylammoniumpentachlororutheniat, $[(C_4H_9)_3 . NH]_2RuCl_5$.[1])

Auch hier erfolgt direkt krystallinische Abscheidung nur aus recht konzentrierten Lösungen der Bestandteile. Die gereinigte Anlagerungsverbindung stellt kleine schwarze, glänzende Krystalle dar.

0,0534 g gaben 0,0079 g Ru.

Berechnet für $C_{24}H_{56}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	15,61	14,80 %.

17. Guanidiniumpentachlororutheniat, $[C . NH . (NH_2)_2 . H]_2RuCl_5$.

Die Anlagerungsverbindung bildet sich schnell und reichlich und wird im gereinigten Zustande in Gestalt tief dunkelroter, glänzender Kryställchen gewonnen.

0,1251 g gaben 0,0313 g Ru.

Berechnet für $C_2H_{12}N_6RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	25,47	25,02 %.

18. Äthylendiammoniumpentachlororutheniat, $[C_2H_4 . N_2H_6]RuCl_5$.[2])

Ist äußerst schwer löslich, scheidet sich daher auch aus verdünnterem Reaktionsgemische sogleich aus und bildet rein lebhaft glänzende, ziegelrote, kleine Kryställchen.

---

[1]) Vergeblich wurde versucht, auch die Pentachlororutheniate des i-Amylammoniums, des Di-i-Amylammoniums und des Tri-i-Amylammoniums zu bereiten; sie ließen sich nicht einmal in annähernd analysenreinem Zustande gewinnen. Dagegen bot die Reindarstellung der entsprechenden Hexachlorosalze, wie weiter unten gezeigt werden wird, absolut keine Schwierigkeiten.

[2]) Die entsprechende Propylendiammoniumverbindung konnte analysenrein nicht bereitet werden. In ihrer Zusammensetzung näherten

0,2106 g gaben 0,0611 g Ru.

Berechnet für $C_5H_{10}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	29,82	29,01 %.

19. Pyridiniumpentachlororutheniat, $[C_5H_5.NH]_2RuCl_5$.

Die Darstellung dieser Substanz bereitete insofern große Schwierigkeiten, als das krystallisierte Präparat sich an der Luft nicht hält, sondern nach einiger Zeit zerfließt. Man kann sich nur dadurch helfen, daß man die Krystalle sogleich nach ihrer Reinigung in den Exsiccator bringt und in der Luftleere trocknet. Die gereinigte Verbindung besteht aus schönen, goldgelben Krystallen.

0,1190 g gaben 0,0272 g Ru.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	23,17	22,86 %.

20. β-Picoliniumpentachlororutheniat, $[C_5H_4.CH_3.NH]_2RuCl_5$.

Der hervorragend schwerlösliche, krystallinische Niederschlag, den man beim Vermischen der gelösten Komponenten sogleich erhält, verwandelt sich beim Umkrystallisieren in glänzende, schwarze Kryställchen.

0,0636 g gaben 0,0138 g Ru.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	21,77	21,70 %.

21. Piperidiniumpentachlororutheniat, $[C_5H_{10}.NH_2]_2RuCl_5$.

Verlangt zur direkten krystallinischen Abscheidung höhere Konzentration der Bestandteile und stellt gereinigt sehr große, lebhaft glänzende, schwarze Nadeln dar.

0,0510 g gaben 0,0112 g Ru.

Berechnet für $C_{10}H_{24}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	22,54	21,96 %.

22. Chinoliniumpentachlororutheniat, $[C_9H_7.NH]_2RuCl_5$.

Die gelösten Bestandteile vereinigen sich sogleich unter Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages, der aus mäßig

---

sich die dunkelroten, lebhaft glänzenden kleinen Kryställchen, die man bei wiederholten Darstellungsversuchen erhielt, dem oben beschriebenen Präparate $[C_3H_6.N_2H_6]_2RuCl_7$, ohne ihm aber vollständig zu entsprechen.

verdünnter Salzsäure in dunkelroten, lebhaft glänzenden Krystallen wieder erhalten wird.

0,0266 g gaben 0,0049 g Ru.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2RuCl_5$:		Gefunden:
Ru	18,86	18,42 %.

II. Hexachlororutheneate.

A. Gutbier und H. Zwicker[1]) haben bereits die beiden Verfahren angegeben, nach denen man verhältnismäßig leicht zu den Hexachlororutheneaten organischer Ammoniumverbindungen gelangen kann. Diese Methoden beruhen darauf, daß man entweder die Wasserstoffruthenichloridlösung mit Chlor sättigt und dann mit der Lösung des Ammoniumchlorids vermischt, oder daß man die Wasserstoffruthenichloridlösung mit der des Ammoniumchlorids mengt, einen etwa entstehenden Niederschlag in verdünnter Salzsäure wieder aufnimmt und über die klare Flüssigkeit unter Kühlung Chlorgas leitet.

Für uns kam, da wir ja mit reinen Pentachlorosalzen arbeiten konnten, natürlich nur das zweite Verfahren in Betracht, und wir erhielten auf diese Weise die gewünschten Hexachlorosalze sogleich in Form prächtig farbiger, schön krystallisierender und schwer löslicher Niederschläge. Sie werden von Wasser unter mehr oder weniger weitgehender Zersetzung aufgenommen, von mäßig verdünnter Salzsäure aber unzersetzt gelöst und lassen sich aus diesem Mittel, falls gleichzeitig für die Anwesenheit von freiem Chlor gesorgt wird, sogar umkrystallisieren.

Im folgenden beschreiben wir nur diejenigen Hexachlorosalze, über die bisher noch nicht berichtet worden ist.[2]) Es liegt nun auch hier eine — soweit es unsere eigenen Interessen berührt — lückenlose Reihe dieser Halogenosalze vor.

---

[1]) Ber. 40, 690 (1907).

[2]) In der Dissertation von F. Krauss finden sich auch noch neue Analysen der bereits früher beschriebenen, jetzt noch einmal aus den reinen Pentachlororutheniaten hergestellten Hexachlorosalze.

Experimenteller Teil.

Bearbeitet von **F. Krauss.**

Ausgangsmaterialien und Analysenmethoden waren die gleichen wie die oben beschriebenen.

1. Tetramethylammoniumhexachlororutheneat, $[(CH_3)_4 . N]_2RuCl_6$.

Stellt schwarze, lebhaft glänzende, kleine Kryställchen dar.

0,0937 g gaben 0,0201 g Ru.

Berechnet für $C_8H_{24}N_2RuCl_6$:	Gefunden:
Ru 21,98	21,45 %.

2. Tetraäthylammoniumhexachlororutheneat, $[(C_2H_5)_4 . N]_2RuCl_6$.

Bildet schwarze, prachtvoll glänzende Kryställchen.

0,0681 g gaben 0,0118 g Ru.

Berechnet für $C_{16}H_{40}N_2RuCl_6$:	Gefunden:
Ru 17,69	17,33 %.

3. Tripropylammoniumhexachlororutheneat, $[C_3H_7]_3 . NH]_2RuCl_6$.

Fällt nach und nach als lebhaft glitzernder Niederschlag aus und stellt große, schwarze Krystalle dar.

0,0875 g gaben 0,0140 g Ru.

Berechnet für $C_{18}H_{44}N_2RuCl_6$:	Gefunden:
Ru 16,87	16,00 %.

4. Di-i-Butylammoniumhexachlororutheneat, $[(C_4H_9)_2 . NH_2]_2RuCl_6$.

Erscheint in Form schwarzer, lebhaft glänzender Kryställchen.

0,0196 g gaben 0,0034 g Ru.

Berechnet für $C_{16}H_{40}N_2RuCl_6$:	Gefunden:
Ru 17,69	17,35 %.

5. Tri-i-Butylammoniumhexachlororutheneat, $[(C_4H_9)_3 . NH]_2RuCl_6$.

Wird nach und nach in Gestalt von schwarzen, glänzenden Krystallen ausgeschieden.

0,1208 g gaben 0,0178 g Ru.

Berechnet für $C_{24}H_{56}N_2RuCl_6$:	Gefunden:
Ru 14,81	14,74 %.

6. Di-i-Amylammoniumhexachlororutheneat,
$[C_5H_{11})_2 . NH_2]_2RuCl_6$.

Stellt tief rote, prächtig glänzende, kleine Krystalle dar.

0,0179 g gaben 0,0029 g Ru.

Berechnet für $C_{20}H_{48}N_2RuCl_6$:		Gefunden:
Ru	16,12	16,20 %.

7. Guanidiniumhexachlororutheneat,
$[C . NH . (NH_2)_2 . H]_2RuCl_6$.

Bildet schwarze, glänzende Kryställchen.

0,1103 g gaben 0,0263 g Ru.

Berechnet für $C_2H_{12}N_6RuCl_6$:		Gefunden:
Ru	23,40	23,84 %.

8. β-Picoliniumhexachlororutheneat,
$[C_5H_4 . CH_3 . NH]_2RuCl_6$.

Wird in Form schwarzer, glänzender Kryställchen gewonnen.

0,0362 g gaben 0,0073 g Ru.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2RuCl_6$:		Gefunden:
Ru	20,23	20,17 %.

9. Piperidiniumhexachlororutheneat,
$[C_5H_{10} . NH_2]_2RuCl_6$.

Erscheint in Gestalt von schwarzen, lebhaft glänzenden, kleinen Krystallen.

0,1701 g gaben 0,0360 g Ru.

Berechnet für $C_{10}H_{24}N_2RuCl_6$:		Gefunden:
Ru	20,90	21,16 %.

10. Chinoliniumhexachlororutheneat, $[C_9H_7 . NH]_2RuCl_6$.

Scheidet sich sofort als lebhaft glänzender Niederschlag ab, der aus einem Haufwerk von kleinen, schwarzen, glänzenden Kryställchen besteht.

0,0570 g gaben 0,0105 g Ru.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2RuCl_6$:		Gefunden:
Ru	17,70	18,42 %.

Stuttgart, im Juni 1914.

Über Selenaldehyde;

von

L. Vanino und A. Schinner.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

Die Untersuchung der Einwirkung verschiedener Säuren auf Natriumthiosulfat und die dabei auftretende Bildung von Thioformaldehyd lenkte die Aufmerksamkeit auf die geschwefelten Aldehyde im allgemeinen. Eingehende Untersuchungen über Thioaldehyde sowohl in der Fettreihe wie in der aromatischen Reihe wurden schon früher angestellt. Es wurde nun versucht, Aldehyde darzustellen, die an Stelle des Sauerstoffes Selen enthalten, ein Element, das auf Grund seiner Stellung in der Reihe des periodischen Systems viele analoge Verbindungen zu bilden vermag. Eine Umschau in der Literatur zeigte, daß bei der in jüngster Zeit stark vermehrten Zahl organischer Selenverbindungen Selenaldehyde noch nicht dargestellt waren. Die folgenden Untersuchungen wurden von uns naturgemäß in Anlehnung an die Arbeiten über die Darstellung der Thioaldehyde ausgeführt, wie sie Marckwald, Klinger, Wohl, Baumann und Fromm beschrieben haben, wovon wir das Wichtigste hier kurz anführen wollen.

Aus einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Formaldehydlösung erhielt A. W. Hofmann[1]) durch Erhitzen mit Salzsäure den Thioparaformaldehyd vom Schmp. 218°, welcher schon früher von Girard[2]) aus Schwefelkohlenstoff mittels Zink und Salzsäure erhalten worden war. Husemann[3]) hatte ihn seinerzeit aus Methylenjodid und Natriumsulfid und Hofmann[4]) aus Thiocyansäure und naszierendem Wasserstoff erhalten. Im Jahre 1902 zeigte Vanino[5]), daß sich die Bildung von Thioformaldehyd aus Natriumthiosulfat und Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure glatt vollzieht. Einen polymeren

[1]) Ann. Chem. **145**, 360 (1868); Ber. **2**, 152 (1869).
[2]) Ann. Chem. **100**, 306 (1856). [3]) Daselbst **126**, 294 (1863).
[4]) Zeitschr. f. Chemie [2] **4**, 689. [5]) Ber. **35**, 3251 (1902).

Thioformaldehyd, dessen Molekulargewicht unbekannt ist, erhielt Wohl[1]) bei 10stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Hexamethylentetramin (Schmp. 175°). Nach den Untersuchungen Baumanns[2]) über die Thioaldehyde hat sich gezeigt, daß aus Formaldehyd unter den Bedingungen, bei welchen aus anderen Aldehyden isomere Thioaldehyde gebildet werden, stets nur ein und derselbe Trithioformaldehyd entsteht.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine wäßrige Lösung von Acetaldehyd, so scheidet sich am Boden des Gefäßes ein wasserhelles Öl ab. Dasselbe besteht nach Weidenbusch[3]) aus einer Verbindung von Sulfaldehyd und Schwefelwasserstoff, nach Pinner[4]) aus Aldehyd und Sulfaldehyd von unbestimmter Zusammensetzung. Durch fortgesetzte Behandlung mit Schwefelwasserstoff läßt sich schließlich ein sauerstofffreies Produkt gewinnen, dem nach Weidenbusch die Zusammensetzung 6 $(C_2H_4S).H_2S$, nach Klinger die Formel 8 $(C_2H_4S).H_2S$ zukommt. Nach E. Baumann[5]) ist in dem öligen Produkt keine Spur von Trithioaldehyden enthalten; diese werden aus dem Öl immer erst durch Schwefelwasserstoff bzw. Wasserabspaltung gebildet.

Der Trithioaldehyd tritt in nicht weniger als drei Modifikationen auf, welche dasselbe Molekulargewicht besitzen und als α-, β- und γ-Trithioacetaldehyd unterschieden werden. Klinger[6]) stellte die α- und β-Modifikation dar durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in schwach bzw. stark saure Aldehydlösung. Nach Baumann und Fromm[7]) erhält man β-Trithioaldehyd, wenn man den käuflichen Acetaldehyd mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt, welcher zuvor mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wurde, und dann in die Mischung Schwefelwasserstoff einleitet. Die α-Modifikation entsteht als Hauptprodukt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Mischung gleicher Teile Aldehyd, Wasser und starker Salzsäure. Es bildet sich also beim Einwirken von Schwefelwasserstoff auf Acetaldehyd je nach der Konzentration der angewandten Salz-

[1]) Ber. 19, 2345 (1886).
[2]) Ann. Chem. 66, 158 (1848).
[3]) Ber. 23, 60 (1890).
[4]) Ber. 4, 257 (1871).
[5]) Ber. 23, 60 (1890).
[6]) Ber. 11, 1023 (1878).
[7]) Ber. 22, 2600 (1889).

säure in wechselnder Menge der α-Trithioacetaldehyd vom Schmp. 101° und der β-Trithioacetaldehyd vom Schmp. 125° bis 126°, und zwar entstehen stets beide nebeneinander. Den γ-Trithioaldehyd erhielt M. Marckwald[1]) bei der Zersetzung des rhodanwasserstoffsauren Thialdins durch siedendes Wasser (Schmp. 76°).

Klinger[2]) stellte außer den zwei Modifikationen des Thioacetaldehydes auch den α- und β-Thiobenzaldehyd dar: den α-Thiobenzaldehyd (Schmp. 83°—85°) erhielt er beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl, und den β-Thiobenzaldehyd (Schmp. 225°—226°) aus der α-Modifikation durch Einwirken von Jod oder Jodäthyl. E. Baumann und E. Fromm[3]) stellten den γ-Thiobenzaldehyd her, und zwar auf folgende Weise: Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine Mischung von Benzaldehyd und alkoholischer Salzsäure, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, welcher ein Gemenge von β- und γ-Thiobenzaldehyd darstellt. Zu deren Trennung kocht man die abgesaugte Krystallmasse mit Benzol aus, bis fast alles gelöst ist. Beim Erkalten der Benzollösung krystallisiert der β-Thiobenzaldehyd aus, während die γ-Modifikation in Lösung bleibt, aus welcher er beim Verdunsten in spitzen Nadeln vom Schm. 166°—167° zu erhalten ist.

Wir haben nun versucht, in entsprechender Weise den Thioaldehyden analog Selenaldehyde darzustellen, und zwar sowohl in der aliphatischen wie in der aromatischen Reihe.

Vor Ausführung der Versuche sei hier auf einige Schwierigkeiten hingewiesen, welche die Darstellung von Selenaldehyden mit sich bringt: Einmal ist das Selenwasserstoffgas nicht so leicht zugänglich wie Schwefelwasserstoff; dann kommt in Betracht, daß beim Arbeiten mit Selenwasserstoff sich leicht die äußerst schädlichen Eigenschaften des Gases, welches an Giftigkeit und üblem Geruch den Schwefelwasserstoff noch weit übertrifft, bemerkbar machen. „Anfangs ähnlich wie Schwefelwasserstoff riechend, bewirkt es", wie Berzelius[4]) schreibt, „beim Einatmen Trockenheit und eine stechende zusammenziehende und schmerzhafte Empfindung in allen Teilen der Nasenschleim-

[1]) Ber. 19, 1826 (1886). [2]) Ber. 9, 1895 (1876); 10, 1877 (1877).
[3]) Ber. 22, 2600 (1889).
[4]) Lehrbuch d. Chemie, 5. Originalaufl. 2, S. 212 (1856).

haut; durch eine erbsengroße Blase des Gases werden die Augen heftig entzündet, das Geruchsvermögen für mehrere Stunden aufgehoben und momentan heftige Kopfschmerzen und ein 14 Tage lang anhaltender Schnupfen und trockener, peinlicher Husten hervorgebracht." Es ist darum notwendig, alle Arbeiten mit Selenwasserstoff unter einem gut wirkenden Abzuge auszuführen. Wir möchten hier eine verhältnismäßig sehr einfache Methode zur Darstellung von Selenwasserstoff angeben, wie wir ihn bei allen folgenden Versuchen uns verschafften: Man zersetzt Aluminiumselenid bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser. Letzteres stellt man sich auf folgende Weise her[1]):

Etwa 100 g des durch Oxydation mit Salpetersäure und nachheriges Fällen mit schwefliger Säure gereinigten käuflichen Selens werden in fein gepulvertem Zustande mit überschüssigem Aluminiumstaub (etwa 50—60 g, mit Äther entölt) innig gemengt. Erhitzt man dieses Gemisch in einer sorgfältig getrockneten, schwer schmelzbaren Retorte mit der Bunsenflamme, so erfolgt unter starkem Erglühen und Wärmeentwicklung die Vereinigung der beiden Elemente. Ist die Reaktion vorüber, so verschließt man die Retorte mit einem Stopfen und läßt erkalten. Dieselbe wird dann zerschlagen, die rotbraune Masse im Mörser rasch zerkleinert und in trockenen, gut schließenden Gefäßen aufbewahrt.

Bei ständigem Arbeiten mit Selenwasserstoff ist es zweckmäßiger, käufliches Aluminiumselenid in Portionen von 20—25 g zu beziehen. Die Darstellung des Gases bei den folgenden Versuchen haben wir folgendermaßen ausgeführt:

Man bringt unter einem gut wirkenden Abzuge Aluminiumselenid in erbsengroßen Stücken rasch in den gut getrockneten Fraktionierkolben *A* von 200—250 ccm Inhalt und verschließt denselben mittels eines Gummistopfens, in dem sich der Tropftrichter *T* befindet; derselbe ist mit destilliertem Wasser gefüllt, sein Hahn gut eingefettet. Das Ansatzrohr des Kolbens *A* ist mittels eines starken Gummischlauches *f* mit dem Glasrohr *g* verbunden, dessen Ende bis auf den Boden des kurzhalsigen, etwa 200 ccm fassenden Kölbchens *B* reicht, welch letzteres mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen ist.

[1]) P. Sachs, Inaug.-Diss. München 1913.

Das Glasrohr *h*, welches 1 cm unter diesem Gummistopfen endet, führt zu dem Kolben *C*. Das unten schräg abgeschnittene Glasrohr *h* taucht in die in *C* befindliche Kaliumcarbonatlösung etwa 1 mm tief ein. Durch die Pottaschelösung wird der bei etwa übermäßiger Gasentwicklung aus *B* entweichende Selenwasserstoff absorbiert. Will man die Gasentwicklung unterbrechen, so zieht man die Glasrohre *g* und *h* hoch, daß beide

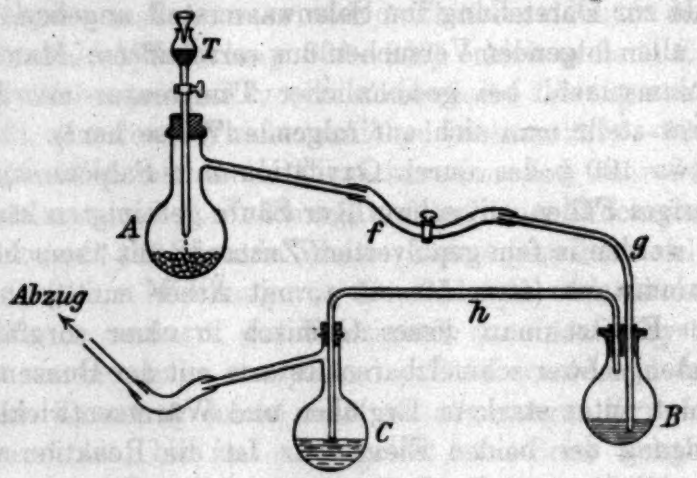


Fig. 1.

die Flüssigkeitsoberfläche in *B* bzw. *C* nicht mehr berühren. Das Ansatzrohr des Kolbens *C* führt mittels eines Gummischlauches und eines langen, nach oben gerichteten Glasrohres ins Freie.

Die Selenwasserstoffentwicklung läßt sich mittels einer am Gummischlauch *f* angebrachten Klemmschraube leicht so regulieren, daß in der Minute etwa 30—40 Gasblasen die Flüssigkeit in *B* passieren. Wird die Gasentwicklung, nachdem man zuerst 2—3 Tropfen Wasser aus dem Tropftrichter hat zufließen lassen, ziemlich träge, so gibt man wiederum etwa 2—3 Tropfen Wasser zu. Ist der Gasdruck im Innern des Gefäßes noch zu groß, so steigen bei vorsichtigem Öffnen des Tropftrichterhahnes im Röhrchen des Trichters Gasblasen auf. Wartet man, bis der Druck im Innern kleiner geworden ist, so fließt beim Öffnen des Hahnes Wasser nach unten. Ist das Aluminiumselenid fast zersetzt, wobei es unter Aufblähen sich in ein grauschwarzes Pulver verwandelt, so läßt man mehr Wasser zufließen und erwärmt zugleich mit gelinder Flamme, damit nicht die Flüssigkeit aus dem Kolben *B* zurücksteigt.

Zum Schluß kann man auch etwas verdünnte Salzsäure zufließen lassen.

A. Selenaldehyde der Fettreihe.

1. Selenoformaldehyd.

Im Jahre 1902 zeigte Vanino[1]), daß sich die Bildung von Thioformaldehyd aus Natriumthiosulfat und konzentrierter Salzsäure bei Gegenwart von Formaldehyd glatt vollzieht. Da keine dem Natriumthiosulfat entsprechende Selenverbindung existiert, versuchten wir nach der Hofmannschen Methode zu einer dem Thioformaldehyd entsprechenden Selenverbindung zu gelangen. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des hierzu nötigen Selenwasserstoffes dienten 20 g Aluminiumselenid, welches durch Wasser zersetzt wurde. Beim Einleiten des Gases in etwa 20 ccm einer 36 prozent. Formaldehydlösung, die mit dem gleichen Volumen Wasser und ebensoviel Salzsäure versetzt war, entstand nach etwa $2^1/_2$—3 Stunden eine weiße Trübung. Nach zweitägigem Stehen setzte sich eine geringe Menge einer öligen Flüssigkeit und einer weißen festen Substanz ab, welche sich schwer trennen ließ. Die äußerst übelriechende Flüssigkeit des Kolbens wurde im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure verdunstet, der Rückstand mit Alkohol und Äther gewaschen und wieder im Vakuum getrocknet. Es entstanden so in geringer Menge feine, weiße Nadeln, welche meist zu farnkrautartigen Gebilden vereinigt waren. Sie lösen sich etwas in Aceton und besitzen einen äußerst üblen Geruch. Der Schmelzpunkt ist unscharf, bei 195° schmilzt der größte Teil. Nach den ausgeführten Analysen besitzt die Substanz nur annähernd die Zusammensetzung des Selenoformaldehyds.

Versetzt man dagegen 20—25 ccm einer Formaldehydlösung von obiger Konzentration mit dem dreifachen Volumen konzentrierter Salzsäure und leitet Selenwasserstoff ein, so beginnt die Trübung schon nach einstündigem Einleiten. Der nach 24stündigem Stehen abgeschiedene Niederschlag wurde auf der Nutsche gesammelt, mit Alkohol und etwas Äther gewaschen, auf Ton getrocknet und schließlich aus viel heißem

[1]) Ber. 35, 3251 (1902).

Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz bildet säulenförmige Krystalle, welche lichtempfindlich sind und sich besonders bei der Einwirkung des Sonnenlichtes hellgrün färben. Sie lösen sich, wenn auch etwas schwer, in viel Alkohol; in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol sind sie unlöslich. Die äußerst geringe Löslichkeit in diesen und einer großen Zahl anderer angewandter Lösungsmittel machte eine Molekulargewichtsbestimmung unmöglich. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 215°; die Ausbeute betrug ca. 50%.

0,2418 g gaben 0,1118 g CO_2 und 0,0492 g H_2O.

0,2798 g verbrauchten nach der Selenbestimmungsmethode von Frerichs 59,58 ccm $^1/_{10}$ n-Rhodankaliumlösung statt 60,20 ccm.

Berechnet für (CH_2Se):		Gefunden:
C	12,88	12,61 %
H	2,14	2,26 „
Se	84,98	84,52 „ .

2. Selenacetaldehyd.

Zur Darstellung von Selenacetaldehyd leiteten wir Selenwasserstoff in etwas überschüssigen (8—10 ccm) käuflichen Acetaldehyd ein. Letzterer wurde zuvor mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt, der mit trockenem Chlorwasserstoffgas in der Kälte gesättigt war. Nach etwa zweitägigem Stehen wurde das erhaltene Produkt, welches aus farblosen Nadeln und einer braunroten, öligen Masse besteht, auf der Nutsche abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen. Löst man das Produkt in absolutem Alkohol bei 60° und läßt die Lösung bei dieser Temperatur bis auf ein geringes Volumen verdunsten, so bilden sich am Schalenrande feine, durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkt 139°.

Die Analyse ergab die folgenden Werte, welche der Formel $CH_3 . CSeH$ entsprechen.

0,1346 g gaben 0,1110 g CO_2 und 0,0466 g H_2O.

Berechnet für $CH_3 . CSeH$:		Gefunden:
C	22,38	22,49 %
H	3,76	3,84 „
N	73,88	73,70 „ .

Die Selenbestimmung wurde hier nach der Methode von Lyons und Shinn[1]) ausgeführt.

[1]) Betreffs der Selenbestimmung, die manchmal in organischen Substanzen Schwierigkeiten bietet, sei hier folgendes erwähnt: Nach H. Mayer

Dunstet man die oben erwähnte alkoholische Lösung vollkommen ein, so hinterbleibt als Rückstand ein breiartiges, von zahlreichen Krystallen durchsetztes Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus Aceton den Schmelzpunkt 123°—124° zeigt. Die Ausbeute ist sehr gering. Nimmt man Chloroform als Krystallisationsmittel, so erhält man Ksystalle vom Schmelzpunkt 117°.

Beim Einleiten von Selenwasserstoff in Acetaldehyd, der mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt ist, entsteht bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff lediglich ein äußerst übelriechendes, an den Wänden des Kolbens sich zäh festsetzendes Produkt. Beim Versuch, es zur Krystallisation zu bringen, hinterblieb stets nur eine zähe, ölige Masse. Diese Versuche ergeben also, daß wie beim Thioacetaldehyd auch hier je nach den Bedingungen verschiedene Modifikationen des Selenacetaldehydes entstehen.

(Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, Berlin 1903) dürfte es eine genaue, allgemein anwendbare Methode zur Bestimmung des Selens noch nicht geben. Selenbestimmungen haben wir nach den Angaben von H. Frerichs [Arch. Pharm. 240, 656 (1902)] und von R. E. Lyons und F. L. Shinn [J. Am. Chem. Soc. 24, 1087 (1902)] ausgeführt. Die Frerichssche Methode, die gegenüber der zweiten den Vorzug der Kürze und leichteren Ausführung besitzt, sei darum mit einigen Ergänzungen hier angeführt. Etwa 0,2—0,3 g der Substanz, in einem Präparatengläschen mit etwas Silbernitrat überdeckt, wurde nach Carius mit 2—4 ccm roter, rauchender Salpetersäure unter Zusatz von 0,6—1 g Silbernitrat etwa 4 Stunden lang im Schießofen auf 230°—250° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser in eine Porzellanschale gespült und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der weiße, schwach gelb gefärbte Rückstand wurde mit einigen Tropfen Wasser verrieben und dann mittels absoluten Alkohols auf ein Filter gebracht und mit absolutem Alkohol gewaschen, bis im Filtrat durch Salzsäure kein Silber mehr nachzuweisen war. Es waren etwa 250 bis 300 ccm Alkohol nötig. Dann wurde das Filtrat samt Rückstand in einem Becherglase mit 20 ccm etwa 30 prozent. Salpetersäure erwärmt, mit 80 ccm Wasser versetzt und durch Kochen während 5 Minuten der Rückstand zur Lösung gebracht. Dann wurde nach Zugabe von 100 ccm Wasser und 1 ccm gesättigter Eisenammoniakalaunlösung in der Kälte mit $^1/_{10}$ n-Rhodankaliumlösung titriert; 1 ccm $^1/_{10}$ n-Rhodankaliumlösung = 0,00395 g Selen (Se = 79).

B. Selenaldehyde der aromatischen Reihe.

1. α-Selenbenzaldehyd.

Behandelt man eine Lösung von 21 g Benzaldehyd in 140 ccm absolutem Alkohol mit Selenwasserstoff, so nimmt die Flüssigkeit wenige Minuten nachher eine rote Färbung an, welche bei weiterem Einleiten noch tiefer wird. Nach kurzer Zeit nimmt die Lösung unter Abscheidung roter Flocken eine gelbe Färbung an. Nach etwa 3—4 Stunden findet man auf dem Boden des Gefäßes ein Öl von blutroter Farbe, über dem sich die gelbe alkoholische Flüssigkeit befindet. Man gießt letztere ab und sammelt das rote Öl auf einem gehärteten Filter. Nach dem Waschen mit Alkohol wurde eine Probe des Öles etwa 24 Stunden lang im Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet und analysiert. Die Zahlen ergaben annähernd für den Körper die Zusammensetzung $C_6H_5.CSeH$.

Verdunstet man die gelbe, von dem roten Öl getrennte Flüssigkeit nach Zugabe von etwas Alkohol bis auf etwa den fünften Teil des ursprünglichen Volumens, so scheiden sich durchsichtige, gelbe, säulenförmige Krystalle in großen Büscheln ab. Die abgegossene Flüssigkeit ergibt eine geringe Menge weiterer Krystalle. Man saugt die Krystalle ab, wäscht mit etwas Wasser und Alkohol und trocknet auf einem Tonteller. Die Krystalle zeigen anfangs gewöhnlich einen Geruch nach Bittermandelöl, völlig rein sind sie geruchlos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, leichter in Aceton, Chloroform und Benzol, doch läßt sich eine Krystallisation aus letzteren nicht bewerkstelligen, da sich beim Verdunsten des Lösungsmittels nur ölige Tropfen bilden, welche einen durchdringenden, äußerst unangenehmen Geruch besitzen. Die Ausbeute ist gering; der Schmelzpunkt liegt bei 83°—84°. Am Lichte zersetzt sich die Substanz allmählich.

0,1847 g gaben 0,3365 g CO_2 und 0,0614 g H_2O.

0,2058 g verbrauchten nach der Selenbestimmungsmethode von Frerichs 24,80 ccm $^1/_{10}$ n-Rhodankaliumlösung.

Berechnet für $C_6H_5.CSeH$:		Gefunden:
C	49,61	49,69 %
H	3,57	3,69 „
Se	46,81	46,86 „ .

2. β-Selenbenzaldehyd.

Vermischt man Benzaldehyd nicht mit absolutem Alkohol allein, sondern mit Alkohol, der zuvor mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde, und leitet dann Selenwasserstoff ein, so trübt sich die anfangs gelblich gefärbte Lösung des Benzaldehydes. Ist die Gasentwicklung nach etwa 3—4 Stunden beendet, so erstarrt die Flüssigkeit beim Stehen zu einem weißen, dicken Krystallbrei, von dem man fast nichts abgießen kann. Nach zwölfstündigem Stehen in dem gut verschlossenen Kölbchen wird auf der Nutsche scharf abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Besitzt die Substanz noch den charakteristischen Geruch des Bittermandelöles, so wiederholt man das Waschen mit absolutem Alkohol, preßt die Substanz zwischen Fließpapier und führt dieses so lange aus, bis der Geruch des Benzaldehydes vollkommen verschwunden ist.

Der auf diese Weise erhaltene Körper ist ein geruchloses, gelbliches Pulver, das sich in Wasser nicht, in Alkohol und Äther schwer, leichter in Chloroform, Benzol und Nitrobenzol löst. Als Krystallisationsmittel benutzten wir Benzol. Beim Abkühlen der auf dem Dampfbade hergestellten Lösung auf etwa 10°–12° krystallisiert der β-Selenbenzaldehyd aus der goldgelben Lösung in feinen glänzenden Nadeln aus, welche, wie die nähere Untersuchung ergab, Krystallbenzol enthalten. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 205°, die Ausbeute beträgt etwa 60% der Theorie.

0,1737 g gaben 0,3559 g CO_2 und 0,0678 g H_2O.

Die Selenbestimmung nach der Methode von Frerichs erforderte bei Anwendung von 0,1979 g Substanz 21,10 ccm $^1/_{10}$ n-Rhodankaliumlösung.

Berechnet für $(C_6H_5.CSeH)_3.C_6H_6$:		Gefunden:
C	55,32	55,88 %
H	4,13	4,33 „
Se	40,57	40,72 „ .

Das Krystallbenzol beträgt 13,22%.

Der meist etwas zu hoch gefundene Prozentgehalt an Selen rührt davon her, daß die Krystalle schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas Benzol verlieren, indem sie oberflächlich verwittern. Erhitzt man den Selenbenzaldehyd etwa $1^1/_2$ Stunden lang im Trockenschranke auf 100° bis 105°, so verliert er das Krystallbenzol, ohne die Farbe zu verändern und zeigt dann den Schmelzpunkt 218°. So verloren 0,5718 g Substanz nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 100° 0,0732 g an Gewicht, d. i. 12,81% statt 13,22% der Theorie. Steigert man aber die Temperatur auf 130° bis 150°, so färbt sich die Substanz infolge eintretender Zersetzung rötlich. Bei weiterem Erhitzen im Trockenschrank tritt Verkohlung ein.

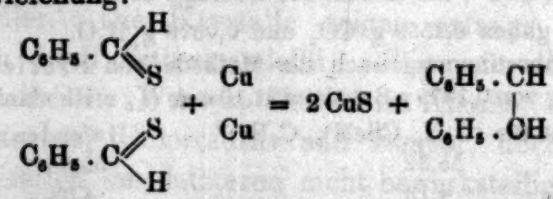
3. γ-Selenbenzaldehyd.

Läßt man die Benzollösung, aus welcher der β-Selenbenzaldehyd auskrystallisiert ist, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen, bis sie verdunstet ist, und behandelt dann den Rückstand abermals mit Benzol in der Kälte, so geht der größte Teil des Rückstandes in Lösung, während ein ganz geringer Teil ungelöst zurückbleibt, der sich als β-Selenbenzaldehyd erweist. Beim Verdunsten des Filtrates scheiden sich feine, spitzige Nädelchen aus, welche viel leichter in Benzol löslich sind, hingegen die Schwerlöslichkeit in Alkohol und Äther mit dem vorerwähnten Körper teilen. Behandelt man die gesättigte Lösung in Benzol mit viel Alkohol oder Äther, so fallen feine, schwach gelb gefärbte Nadeln aus, welche den Schmelzpunkt 166° zeigen und die gleiche prozentische Zusammensetzung wie der vorhin genannte Aldehyd, jedoch ohne Krystallbenzol. Es liegt also eine weitere isomere Form, der γ-Selenbenzaldehyd vor.

0,1309 g gaben 0,2397 g CO_2 und 0,0427 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_5.CSeH$:		Gefunden:
C	49,61	49,94 %
H	3,57	3,63 „ .

Wie H. Klinger[1]) bei seinen Untersuchungen über die Thioaldehyde fand, liefert α-Thiobenzaldehyd beim Erhitzen mit Kupferpulver bei ziemlich glatter Umsetzung Stilben nach folgender Gleichung:



Diese Reaktion versuchten wir auch beim Selenbenzaldehyd. Da aber einerseits der α-Selenbenzaldehyd einen ziemlich niedrigen Schmelzpunkt hat (83°—84°) und bei höherer Temperatur einer raschen Zersetzung unterliegt, andererseits die Temperatur den Siedepunkt des Stilbens (306°) übersteigen soll, um letzteres überzudestillieren, so wendet man mit Vorteil den β-Selenbenzaldehyd an. Bei Ausführung des Versuches ist es nicht notwendig, den Selenbenzaldehyd von Krystallbenzol zu befreien; denn letzteres destilliert schon bei Beginn des

[1]) Ber. 9, 1895 (1876); 10, 1877 (1877).

Versuches über und sammelt sich in der Vorlage an und man hat überdies noch den Vorteil, daß sich das übergehende Stilben in Benzol leicht auflöst. Zur Gewinnung des Stilbens verfuhren wir folgendermaßen:

Der Boden der kurzhalsigen kleinen Retorte *R* (s. Fig. 2) wird mit etwa 15 g reinen reduzierten Kupfers bedeckt. Darüber bringt man ein inniges Gemenge von 5,6 g Selenbenzaldehyd und 40—50 g Kupferpulver und überschichtet das Ganze mit etwa 15 g Kupfer. Das Beschicken der Retorte geschieht zweckmäßig durch den Tubus derselben, da sonst der Hals derselben von anhaftenden Spuren der Füllung gereinigt werden muß, soll nicht das übergehende Stilben dadurch verunreinigt werden. In dem Tubus der Retorte befindet sich mittels Gummistopfens das Thermometer *T*. Man erhitzt zunächst langsam, solange die Benzoldämpfe überdestillieren und sich in der mit Wasser gekühlten Vorlage verdichten. Dann steigert man die Temperatur allmählich auf 310°, bis sich gelbe Dämpfe in der Retorte bilden, welche sich im Halse derselben zu einer gelb gefärbten Masse verdichten. Nach etwa 20 bis 30 Minuten ist die Reaktion beendet. Man läßt erkalten, bringt das Stilben mit Hilfe eines Glasstabes aus dem Retortenhals heraus, reinigt denselben mit Benzol und vereinigt diese Lösung mit dem in der Vorlage befindlichen Teil. Die benzolische Lösung gibt beim Verdunsten an der Luft und nach dem Trocknen im Vakuum (und eventuell nochmaligem Umkrystallisieren) durchsichtige, glänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 123° liegt. Die Ausbeute beträgt etwa 16 g, also etwa 55% der theoretischen Menge.

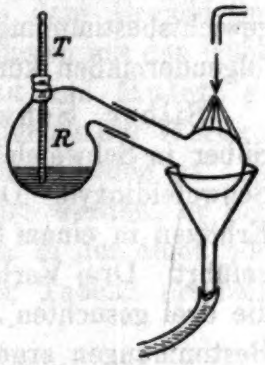


Fig. 2.

Schüttelt man die Retortenfüllung mit Benzol aus und filtriert, so erhält man noch eine geringe Menge eines weniger reinen Produktes.

Die Mittel zu dieser Arbeit wurden uns von der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München aus der „M. Königsstiftung zum Adolf von Baeyer-Jubiläum" bewilligt, wofür wir hiermit unseren ergebensten Dank zum Ausdruck bringen.

Jahresbericht der internationalen Atomgewichtskommission für 1915.

Der Vorstand der Internationalen Vereinigung der Chemischen Gesellschaften, welcher die Atomgewichtskommission nun angeschlossen ist, empfahl in der Zusammenkunft vom September 1913, daß der jährliche Bericht im August abgeschlossen werden sollte. Der gegenwärtige Bericht ist demgemäß entsprechend dieser Empfehlung fertig gestellt worden, wenn auch Verzögerungen infolge der Korrespondenz seine gleichzeitige Veröffentlichung in allen Ländern verhindern mag.[1])

Seit dem Bericht für 1914 sind eine Anzahl neuer Atomgewichtsbestimmungen veröffentlicht worden. Diese können folgendermaßen kurz zusammengefaßt werden:

Silber, Schwefel und Chlor. Scheuer[2]) löste reines Silber in Schwefelsäure, und sammelte und wog das abgegebene Schwefeldioxyd. Das gewogene Silbersulfat wurde dann durch Erhitzen in einem Strom von Chlorwasserstoff in Chlorid übergeführt. Drei Verhältnisse wurden dergestalt ermittelt, welche die drei gesuchten Atomgewichte unabhängig von allen früheren Bestimmungen ergeben. Die erhaltenen Resultate sind:

$$Ag = 107{,}884, \quad S = 32{,}067, \quad Cl = 35{,}460.$$

Der Wert für Silber ist ziemlich hoch, die anderen Werte stimmen mit allgemein angenommenen überein.

Calcium. Oechsner de Coninck[3]) hat das Atomgewicht des Calciums durch Umwandlung des Carbonats in das Sulfat bestimmt. Er findet den Wert $Ca = 40{,}13$.

Baryum. Gleichfalls von Oechsner de Coninck[4]) neu bestimmt. Baryumcarbonat wurde in Salpetersäure gelöst, das

---

[1]) In Deutschland wird nach wie vor die neue Tabelle mit dem Kalenderjahr veröffentlicht und in Gebrauch genommen. W. O.

[2]) Arch. Sc. Phys. Nat. [4] 36, 381.

[3]) Bull. Acad. Belg. 1913, S. 222.

[4]) Rev. Gén. Chim. 16, 245.

entwickelte Kohlendioxyd wurde gewogen. Der gefundene Wert war Ba = 137,36.

Kupfer. Das Atomgewicht wurde von O. de Coninck und Ducelliez bestimmt.[1]) Kupfer wurde durch Salpetersäure oxydiert, das Oxyd gewogen. In fünf Versuchen wurden gefunden Cu = 63,523—63,605, im Mittel 63,549. Diese Atomgewichtsbestimmungen von O. de Coninck sind in sehr kurzer Form publiziert, ohne daß Angaben über die Einzelheiten sich vorfinden, die sonst als wesentlich angesehen werden. Wie wurden die Stoffe gereinigt? Sind die Gewichte auf das Vakuum reduziert worden?

Cadmium. Quinn und Hulett[2]) haben das Atomgewicht des Cadmiums durch Elektrolyse des Chlorids und Bromids wiederbestimmt. In beiden Reihen wurde das Cadmium im Quecksilber aufgefangen und gewogen. Aus dem Chlorid ergab sich mit Cl = 35,458, Cd = 112,32. Aus dem Bromid mit Br = 79,92, Cd = 112,26. Diese Werte stimmen mit den früher von Perdue und Hulett und von Laisd und Hulett gefundenen gut überein, sind aber viel niedriger als der Wert von Baxter, welcher in der Tabelle angenommen worden ist. Die Ursache der Differenz muß noch aufgeklärt werden, er liegt voraussichtlich in einem konstanten Fehler in der einen oder anderen Methode. Eine Änderung in der Tabelle erscheint verfrüht.

Quecksilber. Taylor und Hulett[3]) stellen Quecksilberoxyd durch Erhitzen von reinem Quecksilber in Sauerstoff her. Gewogene Mengen des Oxyds wurden dann durch Erhitzen mit metallischem Eisen zerlegt, und das abgeschiedene Quecksilber wurde gesammelt und gewogen. Aus den so erhaltenen Daten folgt Hg = 200,37. Dieser Wert ist ebenso wie bei Cadmium niedriger als der bisher angenommene. Und es müssen weitere Nachweise abgewartet werden, bevor über seine Annahme oder Verwerfung entschieden werden kann.

Vanadium. Briscoe und Little[4]) bestimmten das Atomgewicht durch Analysen des Oxydchlorids $VOCl_3$. Der mittlere Wert war V = 50,950, doch ziehen die Autoren 50,96 vor.

---

[1]) Rev. Gén. Chim. 16, 122. [2]) Journ. Phys. Chem. 17, 780.
[3]) Journ. Phys. Chem. 17, 755. [4]) Proc. Chem. Soc. 30, 64.

Selen. Jannek und Meyer[1]) bestimmten das Atomgewicht des Selens durch Oxydation des Elements zum Dioxyd. Das Mittel von zehn Versuchen ergab Se = 79,140.

Dasselbe Atomgewicht wurde von Bruylants und Bytebier[2]) aus der Dichte des Selenwasserstoffs, SeH_2, abgeleitet. In vier Versuchsreihen ergab sich das Gewicht eines Liters des Gases bei 0° und 76 cm gleich 3,6715 g. Das Gewicht eines Liters Sauerstoff unter gleichen Bedingungen fanden sie gleich 1,4295 g. Nach der Methode der Grenzdichten und mit H = 1,008 ergab sich Se = 79,18, was dem in der Tabelle gegebenen Werte nahekommt.

Tellur. Dennis und Anderson[3]) reinigten Tellur durch Herstellung von Tellurwasserstoff aus Aluminiumtellurid und Kondensation des Gases bei der Temperatur der flüssigen Luft, wo es in die feste Form übergeht. Aus dem Hydrazid wurde das Metall durch Erhitzen auf 500° hergestellt. 31 Umwandlungen von derart gewonnenem Tellur in Telluroxyd ergaben im Mittel Te = 127,6. Andere Bestimmungen nach einer volumetrischen Methode ergaben einen niedrigeren Wert, annähernd 127,50. Die Autoren schließen, daß das hypothetische „Dvitellurium" mit höherem Atomgewicht nicht existiert.

Scandium. Lukens[4]) stellte Scandiumoxyd aus Wolframerz von Colorado her. Durch Calcination des Sulfats zu Oxyd fand er:

Sc = 44,59 und 44,77.

Das Material war vermutlich noch nicht ganz rein.

Yttrium. Meyer und Weinheber[5]) erhielten durch Umwandlung von Yttriumoxyd in das Sulfat Yt = 88,75. Durch den umgekehrten Prozeß fanden sie Yt = 88,74. Reduziert auf den leeren Raum ergibt sich 88,70.

Ytterbium und Lutetium. Das Atomgewicht wurde von Auer v. Welsbach[6]) von neuem bestimmt. Für Ytterbium

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 83, 51.

[2]) Bull. Acad. Belg. 1912, S. 856. Nach Germann (Compt. rend. 157, 926) ist das Gewicht eines Normalliters Sauerstoff 1,42900 g.

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 882.

[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 1470.

[5]) Ber. 46, 2672.

[6]) Monatsh. f. Chemie 34, 1713.

(Aldebaranium) fand er Yb = 173,00, für Lutetium (Cassiopeium Lu = 175,00. Diese Werte sind für die in der Tabelle gegebenen einzuführen.

Iridium. Holzmann[1]) führte vier Reduktionen des Salzes $(NH_4)_2IrCl_6$ durch Wasserstoff aus und fand Ir = 193,42. Dies ist höher als der bisher angenommene Wert. Doch erscheint die Untersuchung nicht entscheidend genug, um eine Veränderung zu rechtfertigen.

Helium. Heuse[2]) fand in sieben Bestimmungen der Dichte des Heliums das Gewicht eines Normalliters gleich 0,17856 g. Hieraus ergibt sich nach der Methode der Grenzdichten He = 4,002.

Neon. Aus zwei Bestimmungen der Dichte des Neons findet Leduc[3]) Ne = 20.

In der Atomgewichtstabelle erscheinen demgemäß Änderungen von erheblicher Bedeutung nicht notwendig. Allenfalls möchten die Werte für Yttrium, Ytterbium, Helium und Neon geändert werden, aber dies kann ebensogut bis auf das nächste Jahr verschoben werden. Einige Versuche von Richards und Cox[4]) über die Reinheit ihres Lithiumperchlorats deuten auf eine mögliche Verminderung im Atomgewicht des Silbers hin, nämlich von 107,88 auf 107,871.

Gezeichnet

J. W. Clarke. W. Ostwald. P. E. Thorpe. J. Urbain.

---

[1]) Sitzungsber. d. phys.-med. Soc. Erlangen 44, 84.
[2]) Verh. d. D. physik. Ges. 15, 518.
[3]) Compt. rend. 158, 864.
[4]) Journ. Amer. Chem. Soc. 36, 819.

Internationale Atomgewichte.

1915.

Ag	Silber	107,88	N	Stickstoff	14,01
Al	Aluminium	27,1	Na	Natrium	23,00
Ar	Argon	39,88	Nb	Niobium	93,5
As	Arsen	74,96	Nd	Neodym	144,3
Au	Gold	197,2	Ne	Neon	20,2
B	Bor	11,0	Ni	Nickel	58,68
Ba	Baryum	137,37	Nt	Niton	222,4
Be	Beryllium	9,1	O	Sauerstoff	16,00
Bi	Wismut	208,0	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,92	P	Phosphor	31,04
C	Kohlenstoff	12,00	Pb	Blei	207,10
Ca	Calcium	40,07	Pd	Palladium	106,7
Cd	Cadmium	112,40	Pr	Praseodym	140,6
Ce	Cerium	140,25	Pt	Platin	195,2
Cl	Chlor	35,46	Ra	Radium	226,4
Co	Kobalt	58,97	Rb	Rubidium	85,45
Cr	Chrom	52,0	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Caesium	132,81	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,07
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	120,2
Er	Erbium	167,7	Sc	Scandium	44,1
Eu	Europium	152,0	Se	Selen	79,2
F	Fluor	19,0	Si	Silicium	28,3
Fe	Eisen	55,84	Sm	Samarium	150,4
Ga	Gallium	69,9	Sn	Zinn	119,0
Gd	Gadolinium	157,3	Sr	Strontium	87,63
Ge	Germanium	72,5	Ta	Tantal	181,5
H	Wasserstoff	1,008	Tb	Terbium	159,2
He	Helium	3,99	Te	Tellur	127,5
Hg	Quecksilber	200,6	Th	Thor	232,4
Ho	Holmium	163,5	Ti	Titan	48,1
In	Indium	114,8	Tl	Thallium	204,0
Ir	Iridium	193,1	Tu	Thulium	168,5
J	Jod	126,92	U	Uran	238,5
K	Kalium	39,10	V	Vanadium	51,0
Kr	Krypton	82,92	W	Wolfram	184,0
La	Lanthan	139,0	X	Xenon	130,2
Li	Lithium	6,94	Y	Yttrium	89,0
Lu	Lutetium	174,0	Yb	Ytterbium	172,0
Mg	Magnesium	24,32	Zn	Zink	65,37
Mn	Mangan	54,93	Zr	Zirkonium	90,6
Mo	Molybdän	96,0			

Geschlossen am 28. Januar 1915.

Chemical Lib.
GENERAL LIBRARY
JUN 30 1915

1915. No. 4 u. 5.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 91.

VIERTES UND FÜNFTES HEFT.

LEIPZIG, 1915.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24,—. Porto für die Zusendung im Inlande ℳ 1,50, nach dem Auslande ℳ 2,50.

Inhalt.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

185. P. Jannasch und T. Seidel: Über die Bestimmung und Trennung des Arsens durch einfaches Kochen seiner salzsauren Lösung bei Gegenwart von Hydrazinsalzen und Kaliumbromid 133

F. Mauthner: Die Synthese des Glucometaoxycumarins und der Glucoprotocatechusäure 174

F. Mauthner: Die Synthese der Depside der Gentisinsäure . . 179

Edm. Waldmann: Zur Kenntnis des 2,4-Dinitrophenylglycins . . 190

B. Linke: Über die Einwirkung von 1,2,4-Chlordinitrobenzol auf p- und m-Aminobenzoesäure 202

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:

Geheimrat Prof. Dr. Ernst von Meyer, Dresden, Lessingstr. 6.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

135. Über die Bestimmung und Trennung des Arsens durch einfaches Kochen seiner salzsauren Lösung bei Gegenwart von Hydrazinsalzen und Kaliumbromid;

von

P. Jannasch und T. Seidel.

Einleitung.

Die ersten Arbeiten über die Anwendung der Destillationsmethode zur Trennung des Arsens sind schon vor langer Zeit erschienen. Die von Schneider 1851 angegebene Methode[1]) bestand darin, daß das Arsen aus einer Retorte nach Zusatz von Natriumchlorid und Schwefelsäure abdestilliert wurde, und in gleicher Weise verfuhr Fyfe[2]), dessen Arbeit fast gleichzeitig mit der von Schneider erschien. Diese Methode, für forensische Zwecke angegeben, ist im Laufe der Jahre mannigfach abgeändert worden. Die bis 1875 erschienenen, recht zahlreichen Veröffentlichungen sind in einer, den geschichtlichen Teil besonders berücksichtigenden Arbeit von Jos. Ad. Kaiser zusammengestellt.[3]) Aus diesen Arbeiten ergibt sich, daß man sich zu jener Zeit über das Wesentliche in der Erscheinung der Verflüchtigung des Arsens noch gar nicht im Klaren befand und daß es also auch nicht gelungen sein konnte, das Arsen durch Destillation sicher quantitativ aus Lösungen zu verflüchtigen. Die verschiedenen Analytiker arbeiteten unter den mannigfaltigsten, zum Teil recht komplizierten Bedingungen nnd erhielten ganz verschiedene Resultate. Es wurden vor allem keine Reduktionsmittel angewandt, so daß sich offenbar nur dort die besten Resultate ergaben, wo von vornherein reduzierende Substanzen im Destillationsgemisch selbst vorlagen.

Erst H. Rose[4]) ging einen Schritt vorwärts, indem er die Schneidersche Arbeitsweise dahin änderte, daß er noch eine

[1]) Wien. Akad. Ber. 6, 409 (1851). [2]) Dies. Journ. 55, 103 (1852).
[3]) Z. analyt. Chem. 14, 250 (1875). [4]) Pogg. Ann. 105, 564.

zweite Destillation unter Zugabe von schwefliger Säure ausführte, offenbar in der Annahme, daß Arsensäure an sich beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure nicht flüchtig wird.[1])

Erst 1880 konnte die Erscheinung der Arsenflüchtigkeit in chlorwasserstoffsaurer Lösung zur Grundlage einer quantitativen Trennungsmethode werden, als E. Fischer[2]) erkannte, daß sich nur die dem dreiwertigen Arsen entsprechende Chlorverbindung leicht und vollständig verflüchtigen läßt, und daß daher zum Zwecke einer vollständigen Bildung von Trichlorid der Arsensäurelösung ein Reduktionsmittel zuzufügen ist. Als solches wandte Fischer eine Lösung von Ferrochlorid an und erzielte auf diese Weise genaue Resultate.

Damit trat diese Methode in die Reihe der exakten Bestimmungsmethoden ein, und alle seitdem vorgeschlagenen Verbesserungen sind wesentlich Modifikationen, welche die Wahl des Reduktionsmittels betreffen.

Der Nachteil der Fischerschen Methode lag in der Anwendung des Eisensalzes, welche die im Destillationsrückstand vorzunehmenden Bestimmungen erschwerte bzw. im Fall des Vorhandenseins von Eisen seine gleichzeitige Ermittelung verhinderte. Dieser Umstand insbesondere führte dann zum Aufsuchen von geeigneteren Reduktionsmitteln, die flüchtiger Natur und deshalb leichter aus dem Destillationsrückstand entfernbar waren.

So schlagen O. Piloty und A. Stark[3]) vor, Schwefelwasserstoff als Reduktionsmittel anzuwenden, wodurch der obige Nach-

[1]) Heute wissen wir, daß das der Arsensäure entsprehende Pentachlorid weitgehend hydrolytisch gespalten wird, so daß bei schwachen Salzsäurekonzentrationen die Reaktion: $AsCl_5 + 4\,H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 5\,HCl$ praktisch vollständig von links nach rechts vor sich geht. Die Erfahrung zeigt nun, daß Arsensäurelösungen, bei hohen Salzsäurekonzentrationen (wenn z. B. eine wäßrige Arsensäurelösung mit demselben Volum an Salzsäure von größerem spezifischen Gewicht als 1,12 versetzt wird), in der Wärme kleine Mengen Chlor und Arsenchlorür abgeben. Nach dem Massenwirkungsgesetz erklärt sich dies dadurch, daß hier die Umkehr der obigen Reaktion eintritt (von rechts nach links), und zwar bis in das Gebiet der zu messenden Größen. Das hierbei in kleinen Mengen entstehende, aber in der Wärme nicht beständige Arsenpentachlorid spaltet sich in Arsenchlorür und Chlor, welche alsdann entweichen.

[2]) Ber. 13 (2), 1778 (1880); Ann. Chem. 208, 182 (1881).

[3]) Ber. 30, 1649 (1897).

teil der Fischerschen Methode beseitigt wird, dabei aber auch deren Vorteil, das überdestillierte Arsen titrimetrisch bestimmen zu können, verloren geht.

Vor der Publikation dieser Arbeit sind noch die Arbeiten von Hufschmidt[1]) und von Classen und Ludwig[2]) nennenswert, die das Austreiben des Arsens durch gleichzeitiges Einleiten gasförmigen Chlorwasserstoffs während der Destillation zu beschleunigen suchten. Friedheim und Michaelis[3]) wenden als Reduktionsmittel Methylalkohol an, wodurch auch sie, wie Piloty und Stark, auf die Möglichkeit, das Arsen titrimetrisch bestimmen zu können, verzichten mußten. Im Gegensatz zu allen vorangegangenen Arbeiten, wo das Arsen stets als Sulfid zur gewichtsanalytischen Bestimmung gelangte, benutzten die Obengenannten die Ausfällung desselben als Magnesiumammoniumphosphat.

Vervollkommnet wurde später die Fischersche Methode durch Rohmer[4]), der einesteils die wichtige Beobachtung machte, daß Bromwasserstoffsäure und ihre Salze auf den Reduktionsprozeß der Arsensäure zu Arsentrichlorid beschleunigend wirken, andrerseits die schweflige Säure als Reduktionsmittel anwendete, welche weder die Trennung und Bestimmung der im Destillationsrückstand verbliebenen Elemente, noch die titrimetrische Bestimmung des Arsens im Destillate beeinträchtigt.[5]) Durch Anwendung der Bromwasserstoffsäure als Katalysator, dessen Wirkung sich Rohmer durch die intermediäre Bildung von Arsenpentabromid und die leichtere Reduzierbarkeit dieser Verbindung erklärt, gelang es ihm, durch eine einzige Destillation 0,15 g Arsen in einem kontinuierlichen Strome von schwefliger Säure und Chlorwasserstoffgas quantitativ überzudestillieren, während nach Fischer nur etwa 0,01 g Arsen bei einer einzigen Destillation übergehen sollen.

Das letzte Ziel, ein Reduktionsmittel zu finden, welches neben den Vorteilen der oben erwähnten flüchtigen Substanzen

[1]) Ber. 17, 2245 (1884).
[2]) Ber. 18, 1112 (1885).
[3]) Ber. 28, 1414 (1895).
[4]) Ber. 34, 33 (1901).
[5]) Es muß jedoch bemerkt werden, daß die Titration erst nach der sehr umständlichen Entfernung der in dem Destillat vorhandenen schwefligen Säure vorgenommen werden kann.

auch noch denjenigen bietet, ein zur Titration des Arsens unmittelbar verwendbares Destillat zu liefern, wurde erst durch die Anwendung des von dem einen von uns in die quantitative Analyse eingeführten Hydrazins und seiner Salze erreicht.

Beschreibung der benutzten Apparate.

Die ersten Versuche sind mit dem von Jannasch angegebenen Apparat ausgeführt worden.[1]) Derselbe besteht aus einem Salzsäureentwickler, einer für konzentrierte Schwefelsäure bestimmten Einschliff-Woulff-Flasche, einem etwa 300 ccm fassenden Kochkolben[2]) und einer kugelförmigen Vorlage mit zwei Tuben, durch welche dieselbe einerseits mit dem Destillationskolben, andrerseits mit zwei hintereinander geschalteten Péligotröhren verbunden ist.

Die mit diesem Apparat vorgenommenen Versuche lieferten die nachstehenden Versuche:

1. Versuch. 0,2850 g (mit Salpetersäure oxydierte) arsenige Säure und 0,2964 g durch Königswasser in Chlorid übergeführtes Antimon wurden nach dem Eintrocknen mit Salzsäure kalt gelöst und in den Destillierkolben gespült. Nach Hinzufügen von etwa 200 ccm konzentrierter Salzsäure ließen wir das trockene Salzsäuregas durch die Flüssigkeit strömen und destillierten langsam bis auf einen kleinen Rest ab, was ca. 4 Stunden dauerte. Die Vorlagenflüssigkeiten dampften wir sodann unter Zusatz von konz. Salpetersäure bis fast zur Trocknen ein und bestimmten die Arsensäure durch Fällen mit Magnesiamixtur. Die Wägung ergab = 0,4460 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,2842 g As_2O_3.

2. Versuch. Bei sonst gleicher Arbeitsweise und Destillationsdauer trennten wir hier 0,2082 g arsenige Säure von 0,5604 g Bleinitrat durch zwei Destillationen unter Verwendung von je 150 ccm konz. Salzsäure und erhielten 0,3271 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,2084 g As_2O_3.

Diese und andere Versuche zeigten, daß die quantitative Trennung des Arsens nur durch stundenlanges Destillieren gelingt, daß es aber notwendig ist, die Destillation zu wiederholen, wenn noch größere Arsenmengen da sind. Die Ursache lag offenbar in der Trägheit des Reduktionsprozesses zu Arsenchlorür, was uns in der Folge veranlaßte, nach einem die Reaktion beschleunigenden Zusatz zu suchen. Die erste in

[1]) Festschrift für Theodor Curtius 1907, S. 84 (bei C. Winter, Heidelberg).

[2]) Der Salzsäuregasstrom wird durch ein bis nahe auf den Boden des Kolbens reichendes, ziemlich weites Glasrohr eingeführt.

dieser Richtung mit Kaliumbromid unternommene Probe hatte sofort ein günstiges Ergebnis. Immerhin konnte der erzielte Vorteil nicht voll ausgenützt werden, da sich ein zu rasches Destillieren als unrationell herausstellte, denn der lebhafte Dampfstrom erwärmte den Inhalt der Vorlage so stark, daß bei der hohen Säurekonzentration des Destillates leicht Verluste an Arsen zu befürchten waren.

Wir entschieden uns deshalb für die Einschaltung eines Liebigschen Kühlers und für die Verwendung einer größeren Menge Wasser als Vorlageflüssigkeit.

Nachdem sich nunmehr die Gegenwart des Kaliumbromids von großer Wirkung erwiesen hatte, schien es ebenfalls naheliegend, auch dem Salzsäurestrom keine wesentliche Bedeutung bei der Arsenverflüchtigung zuzuschreiben. Da einige Versuche, die wir ohne den Salzsäurestrom ausführten, die Richtigkeit dieser Annahme bestätigten, entschieden wir uns zum endgültigen Weglassen des Stromes und schritten zu einer vereinfachten Form des Apparates, die wir später ausschließlich benutzten.[1])

Der jetzt gebrauchte Apparat Fig. 1 besteht aus einem etwa einen Liter fassenden Kochkolben und einem zweimal gebogenen, am Ende pipettenförmigen Ableitungsrohre, das mittels

[1]) Da Arsentrichlorid hydrolytisch gespalten wird, so folgt daraus, daß seine Konzentration und auch die Geschwindigkeit seiner Verflüchtigung aus Lösungen in steigendem Salzsäuregehalt zunehmen. Nun zeigt die Erfahrung, daß Arsentrichlorid schon bei mäßigem Salzsäuregehalt aus seinen Lösungen in der Wärme entweicht, und daß es besonderer Vorsichtsmaßregeln bedarf, um seine Verflüchtigung zu verhindern. Es war mithin zu erwarten, daß die Konzentration der unter gewöhnlichem Druck siedenden Salzsäure für die quantitative Verflüchtigung des Arsentrichlorids hinreichend groß sei, was der Versuch als zutreffend ergab. Demnach kommt es bei der Arsenverflüchtigung (von einer gewissen Salzsäurekonzentration an) im wesentlichen nur auf die Natur der die Reduktion bewirkenden und beschleunigenden Substanzen an. Im übrigen kann die Konzentration einer kochenden Salzsäurelösung durch Zufuhr von Chlorwasserstoff nur unwesentlich erhöht werden, da der Gehalt an letzterem eine Funktion des Druckes und der Temperatur ist. Einen wirkungsvollen Einfluß hätte der Strom allerdings, wenn man die Destillation zeitweise unterbräche und die Flüssigkeit im Salzsäurestrome erkalten ließe, weil dadurch erst der Gehalt der Lösung an Chlorwasserstoff wesentlich erhöht wird. Dieses umständliche Verfahren ist aber für den vorliegenden Zweck ausgeschlossen.

Glasschliffes mit dem Kolben verbunden wird. Die Biegungen werden unter einem Winkel vorgenommen, der eine zweckmäßig geneigte Lage des Destillierkolbens und eine nahezu vertikale des Abflußrohres und der Vorlage bedingt. Das Ausflußrohr endigt in einem annähernd litergroßen Kolben, den man mit einem doppelt durchbohrten Gummipfropfen schließt.

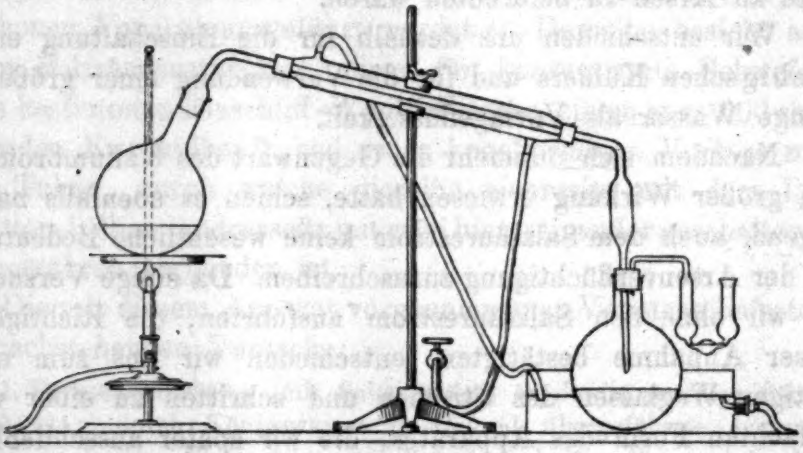


Fig. 1.

Durch die eine Öffnung geht das Ausflußrohr, durch die andere eine Péligotröhre. Bei nicht allzu großen Arsenmengen genügt ein einfaches Einhängen des Destillierrohres in den offenen Vorlagekolben. Die Vorlage ruht auf dem Boden eines Gefäßes mit konstantem Wasserstand, gefüllt mit dem das Kühlrohr verlassenden Wasser.

Die allgemeine Arbeitsweise.

Es erübrigt jetzt noch, die erforderliche Arbeitsweise, wie sie sich teilweise schon auf Grund der mit dem ersten Apparat gesammelten Erfahrungen entwickelt hatte, das Nähere anzugeben.

Das zweckmäßig vorbereitete Material wird mit Wasser und Salzsäure in den Destillationskolben gebracht und nach Hinzufügen von 3 g Hydrazinsalz (Sulfat oder Chlorid) und 1 g Kaliumbromid mit 100 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 versetzt. Die Vorlage wird mit 300 ccm Wasser beschickt und sowohl mit dem Abflußrohr des Kühlers als auch mit der Péligotröhre, die ein wenig Wasser enthält, verbunden. Die Lage des Pipettenteils wird so gewählt, daß seine Ausflußspitze

etwa 2—3 cm über dem Niveau der Flüssigkeit zu stehen kommt. Nun läßt man das Kühlwasser laufen und verbindet den Destillationskolben mit dem Kühler. Man erwärmt zuerst gelinde, dann zum lebhaften Sieden, bis etwa 25—30 ccm im Destillationskolben zurückbleiben, was nach etwa einer Stunde erreicht ist.

Bei dieser Arbeitsweise wird sich sicher, wenn nicht mehr als 0,3 g arsenige Säure vorliegen, weder im Rückstand, noch in der Péligotröhre Arsen befinden.[1]) Wenn wir die Anwendung der Péligotröhre trotzdem vorschreiben, so geschieht dies, weil hierdurch auch die Spuren Salzsäuregas zur Absorption gelangen, welche im Beginn der Destillation in die Luft entweichen. Dadurch aber, daß bestimmt nichts verloren gehen kann, wird auch dem berechtigten Sicherheitsgefühl des Analytikers Genüge geleistet.

Das Destillat gestattet eine direkte titrimetrische Bestimmung des Arsens mittels einer Zehntelnormal-Kaliumbromatlösung. Die ca. 400 ccm betragende Menge Flüssigkeit enthält etwa 30 g Chlorwasserstoff, was der zur Vornahme der Titration mit Kaliumbromatlösung nötigen Menge an dieser Säure gut entspricht. Selbst bei einer Verdünnung bis zu einem Gesamtvolumen von 600 ccm stimmen die Resultate der Titration mit den bei obiger Konzentration erhaltenen völlig überein.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung haben wir das Arsen stets mit Magnesiamixtur gefällt und als Magnesiumpyroarseniat gewogen. Zu diesem Zweck wird die Vorlageflüssigkeit in eine geräumige Porzellanschale gespült und mit 40—50 ccm Salpetersäure (1,14) bis auf einen kleinen Rest eingedampft.[2])

Der Rückstand wird kalt mit Wasser und wenig Salzsäure aufgenommen, in ein Becherglas gespült, mit Chlorammonium versetzt (20 ccm $^1/_2$/n Chlorammonlösung für 50 ccm Flüssig-

---

[1]) Bei der überaus bequemen Ausführbarkeit der Destillation kann man nötigenfalls dieselbe unter Zusatz von etwa 30 ccm Salzsäure (1,19) und Vorlagewechsel wiederholen und das Destillat mit $^1/_{10}$ n Kaliumbromatlösung usw. auf Arsen prüfen, als endgültigen Beweis, daß die vorgenommene Operation wirklich einen quantitativen Verlauf nahm.

[2]) Die dauernde Gegenwart von reichlich viel Salpetersäure ist unbedingt erforderlich. Arbeitet man mit kleineren Mengen derselben, so entstehen Verluste durch Verflüchtigung während des Abdampfens.

keit) und die Arsensäure durch tropfenweises Zufügen von Magnesiamixtur unter tüchtigem Umrühren zur Fällung gebracht. Nachdem die Arsensäure ausgeschieden ist, versetzt man den Inhalt des Becherglases mit einem Drittel seines Volumens an Ammoniak (0,96) und läßt über Nacht stehen. Zum Filtrieren benutzten wir meistens den Gooch-Tiegel, und das Auswaschen geschah mit $2^1/_2$ prozent. Ammoniaklösung bis zum Verschwinden der Chlorreaktion, besser bis zum rückstandslosen Verdampfen einer Filtratprobe auf der Platindeckelhöhle.

Nach gründlichem Absaugen der Flüssigkeit benetzten wir den Niederschlag mit einigen Tropfen einer (aus konzentrierter Salpetersäure durch Übersättigen mit Ammoniak hergestellten) ammoniakalischen Ammonnitratlösung, trockneten bei 90° und glühten den Niederschlug im Doppeltiegel unter Beachtung der für diesen Zweck bekannten Anordnung[1]) zuerst mit kleiner Flamme, dann unter kräftigem Brenner bis zum konstanten Gewicht. Zur Kontrolle glühten wir den Niederschlag alsdann noch kurze Zeit mit nicht zu heftiger Gebläseflamme, wobei in der Regel keine Gewichtsabnahme stattfand. Jedenfalls darf der Niederschlag nicht allzu hoch erhitzt werden, wie dies bei heftigem Glühen vor dem Gebläse und bei direkter Berührung der Tiegelböden durch das Feuer der Fall sein kann, denn hierbei entstehen unvermeidlich Verluste.[2]) Diese Vorrichtung bewährt sich sehr gut, denn erstens ist der Inhalt des Tiegels vor dem reduzierenden Einfluß der Gasflamme geschützt und zweitens wird ein allzu starkes Erhitzen des Niederschlages immer vermieden. Zur Beschleunigung des Glühprozesses empfiehlt es sich, den eine Weile geglühten Niederschlag mittels eines starken Platindrahtes vorsichtig zu zerkleinern.

---

[1]) Der Goochtiegel wird mittels eines ausgeglühten Asbestringes in einen geräumigen Porzellantiegel in der Weise hineingestellt, daß die beiden Böden durch eine 2—3 mm hohe Luftschicht getrennt sind.

[2]) Bei einer solchen fehlerhaften Arbeitsweise betragen die Verluste im Mittel 1—2 mg an As_2O_3. Wir glaubten anfänglich, daß diese nur durch eine Sauerstoffabspaltung bedingt seien, fanden aber in der Literatur, daß sich hierbei tatsächlich Arsen verflüchtigt, indem sich eine kleine Menge Pyroarseniat in Magnesiumoxyd und Arsenpentoxyd spaltet: Zeitschr. analyt. Chem. 34, 519 (1895).

Titration der arsenigen Säure in salzsaurer Lösung.

Die Anwendung der Hydrazinmethode bietet den großen Vorteil, daß die titrimetrische Bestimmung des Arsens im erhaltenen Destillat direkt vorgenommen werden kann, während sie sonst ausgeschlossen ist, oder, wie bei der Benutzung von schwefliger Säure, die höchst schwierige Entfernung dieses Gases hindernd im Wege steht.

Das Verfahren, die arsenige Säure in salzsaurer Lösung mit Kaliumbromat zu titrieren, rührt von Györy her[1]) und beruht auf der Tatsache, daß sich arsenige Säure dadurch in saurer Lösung glatt zu Arsensäure oxydieren läßt, gemäß der Gleichung:

$$3As_2O_3 + 2KBrO_3 + 2HCl = 3As_2O_5 + 2KCl + 3H_2O.$$

Die Gleichung entspricht den stöchiometrischen Verhältnissen, wird aber dem tatsächlich vor sich gehenden Mechanismus nicht gerecht. In Wirklichkeit erfolgt die Oxydation durch freies Halogen, welches bei der Einwirkung der Salzsäure auf das Kaliumbromat entsteht, denn

$$KBrO_3 + 6HCl = Br + 5Cl + KCl + 3H_2O.$$

Die Gelbfärbung einer Kaliumbromatlösung bei dem Zusatz einer Halogensäure deutet obigen Reaktionsvorgang klar an.

Als Indikator für die Titration wird eine Lösung von 2 prozent. reiner Methylorange angewendet. Die durch einige Tropfen in der Titrierflüssigkeit hervorgerufene rote Färbung verschwindet erst nach der vollständigen Oxydation der vorhandenen arsenigen Säure und der nunmehrigen Entstehung von freiem Halogen, welches den Farbstoff zerstört.

Die Zehntelnormal-Kaliumbromatlösung wird durch Auflösen von 2,785 g des trockenen Salzes in Wasser und Verdünnen der Lösung zu einem Liter hergestellt. Zu ihrer Einstellung löst man eine abgewogene Menge arseniger Säure (0,1—0,2 g) in etwas Natronlauge, verdünnt auf 300 ccm, fügt 100 ccm Salzsäure hinzu und titriert mit der Kaliumbromatlösung bis zum Verschwinden der durch zwei Tropfen Methylorange hervorgerufenen Färbung.

Nach den von uns gesammelten Erfahrungen ist bei der Titration folgendes zu berücksichtigen:

---

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 32, 415 (1893).

I. Die bei der Titration vorhandene Salzsäure (1,19) muß mindestens 10% der Gesamtflüssigkeit betragen.[1]) Bei kleineren Mengen, z. B. bei 5 ccm Säure in ca. 100 ccm Gesamtflüssigkeit, gelingt die Titration nicht. Von diesem Minimalsalzsäuregehalt ab ist das Resultat der Titration von einer weiteren Salzsäurekonzentration aber unabhängig. Vier Titrierungen gleicher Mengen arseniger Säure bei Gegenwart von 10, 20, 30 und 40% Salzsäure (1,19) in 100 ccm Gesamtflüssigkeit ergaben genau dasselbe Resultat.

II. Bei sehr hohen Salzsäurekonzentrationen verläuft die der Titration zugrunde liegende Reaktion etwas träger. Sie erfolgt am raschesten bei einem Gehalt von 10—25% Salzsäure vom spez. Gew. 1,19.

III. Die zur Entfärbung einer mit zwei Tropfen Methylorange versetzten Lösung erforderliche Menge des Zehntelnormal-Kaliumbromats ist unabhängig von dem Volumen der Titrierflüssigkeit, denn es ist fast gleichgültig, ob die Methylorangefärbung in 100 oder in 600 ccm Volumen vorliegt.

IV. Die bei Anwendung des Verfahrens erhaltenen Resultate können als recht befriedigende bezeichnet werden. Dieser Schluß ergab sich aus folgender Versuchsreihe, die unter Anwendung reiner resublimierter arseniger Säure und verschiedener Salzsäuremengen angestellt wurde. Das Gesamtvolumen betrug jedesmal ca. 600 ccm. Der Titer der Kaliumbromatlösung war bei Gegenwart von 100 ccm Salzsäure (1,19) unter sonst gleichen Bedingungen zu 1 ccm = 0,00495 g As_2O_3 gefunden worden.

V. Die einzig zu übende Vorsicht besteht darin, den Zufluß der Kaliumbromatlösung so zu leiten, daß kein Überschuß derselben in die Lösung gerät, der an dem Auftreten eines gelben Farbenstiches in der Flüssigkeit, von dem frei gewordenen Halogen herrührend, erkennbar ist. Dieser Überschuß ließe sich zwar mit einer Zehntelnormal-Arsenigsäurelösung zurücktitrieren, jedoch darf solches nicht geschehen, wenn man die titrierte Lösung auch noch zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Arsens verarbeiten will. Allein hier kann als Ersatz für die Arsenigsäurelösung eine Zehntelnormal-

[1]) Györy meinte, daß die Titration vom Salzsäuregehalt der Lösung ganz unabhängig wäre. Seine Versuche erstreckten sich aber nur über ein eng begrenztes Konzentrationsgebiet.

Hydrazinsulfatlösung angewendet werden, wie wir speziell durch einige Versuche feststellten.

Gewogen As_2O_3	HCl (1,19) ccm	n/10 $KBrO_3$	As_2O_3 gefunden	Differenz
0,1004	60	20,20	0,1001	−0,0003
0,0998	60	20,20	0,1001	+0,0003
0,1002	100	20,22	0,1002	—
0,1003	100	20,25	0,1004	+0,0001
0,1002	120	20,18	0,1000	−0,0002
0,1010	150	20,43	0,1012	+0,0002
0,2000	60	40,37	0,2000	+0,0001
0,2000	100	40,38	0,2001	+0,0001
0,1997	150	40,35	0,2000	−0,0003

Arsentrennungen.

Mit Hilfe der Hydrazinmethode läßt sich das Arsen wohl von allen in Betracht kommenden Metallen, einer Reihe von Säuren usw. scheiden, und mögen die nachfolgenden zahlreichen genauen Trennungen die allgemeine Anwendbarkeit des Verfahrens dartun. Ein besonderes Augenmerk richteten wir auch auf die Bestimmung der im Destillationsrückstand zurückbleibenden Metalle, für welche wir stets die bequemste und sicherste Bestimmungsart zu benutzen bestrebt waren. Bei vielen Trennungen ergibt sich die Notwendigkeit, die im Überschuß vorhandenen Hydrazinsalze zu zerstören. Um Wiederholungen bei der Ausführung der Analysen zu vermeiden, wollen wir die hierbei gemachten Erfahrungen im Zusammenhange vorausschicken. Im allgemeinen wird es nicht notwendig sein, die Zerstörung der Hydrazinsalze im Destillationsrückstand durch unmittelbaren Zusatz von Salpetersäure vorzunehmen, sondern es ist zweckmäßiger, in der Weise zu verfahren, daß man zunächst die vorhandene Salzsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade verjagt und dann erst die Zerstörung der Hydrazinsalze durch Behandeln des Rückstandes mit Salpetersäure unter anfänglicher Bedeckung der Schale vornimmt. Wird die Salpetersäure von vornherein der abzudampfenden Lösung hinzugefügt, so läuft man Gefahr, Verluste zu erleiden. Die zuerst ruhig abdampfende Flüssigkeit gelangt zu einem, der Beobachtung sich entziehenden Punkte, wo die

Zerstörung des Hydrazins unter heftigem Schäumen und Entwicklung brauner Dämpfe einsetzt und dann durch Spritzen Verluste entstehen können.

Nachdem die beim Versetzen des Abdampfrückstandes mit Salpetersäure schon in der Kälte beginnende Zersetzung des Hydrazins durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt ist, spült man das Deckglas ab und dampft zur Trockene ein. Zur Sicherheit benetzt man den Rückstand nochmals mit Salpetersäure und wiederholt das Eintrocknen. Auf diese Weise werden Hydrazinsalze quantitativ zerstört, wie solches zuerst für diese, sowie für Ammonsalze Jannasch und Ebler zeigten.[1])

Zu allen in vorliegender Arbeit ausgeführten Arsentrennungen nahmen wir reine, durch Resublimieren gewonnene arsenige Säure. Das im Exsiccator über Calciumchlorid getrocknete Präparat lieferte nach der Oxydation mit Salpetersäure, Lösen und Fällen mit Magnesiamixtur folgende Resultate:

I. 0,2540 g As_2O_3 gaben 0,3988 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,2542 g As_2O_3.
II. 0,2052 g As_2O_3 gaben 0,3224 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,2055 g As_2O_3.

Trennung des Arsens von Antimon.

Als Ausgangsmaterial diente metallisches Antimon von Kahlbaum, ein käufliches Produkt von hervorragend reiner Beschaffenheit. Die arsenige Säure wurde (wie dies bei allen anderen Trennungen auch geschah) in einer bedeckten Porzellanschale mit Salpetersäure oxydiert und nach dem Verjagen der überschüssigen Säure mit der Lösung vereinigt, welche das Antimon enthielt. Das Antimon war hierzu in einem Gemisch von Salpetersäure mit etwas Salzsäure gelöst und der Überschuß derselben verdampft worden, worauf die Wiederauflösung des Rückstandes kalt mit verdünnter Salzsäure und die Überspülung in den Destillierkolben erfolgte. Sodann fügt man dem Arsen–Antimongemisch 3 g Hydrazinsulfat, 1 g Kaliumbromid und 120 ccm Salzsäure von 1,19 Dichte hinzu. Nunmehr wurde abdestilliert unter anfänglich allmählichem Erwärmen, damit das Arsen nicht zu plötzlich übergeht. Wir konnten in einigen Versuchen feststellen, daß die ersten 10 ccm des Destillats

[1]) Dies. Journ. [2] 72, 38 (1905); Zeitschr. anorg. Chem. 48, 85 (1906); Zeitschr. analyt. Chem. 47, 667 (1908) und Ber. 45, 598 und 605 (1912).

nahezu 75% der vorhandenen arsenigen Säure enthielten. Die Bestimmung des Arsens geschah wie folgt: Das in etwa 300 ccm Wasser aufgefangene Destillat wurde in eine Porzellanschale gespült und nach wiederholtem Zusatz von Salpetersäure (im Anfange von etwa 40 ccm) bis fast zur Trockene eingedampft, wonach die Ausfällung des Arsens in der üblichen Weise mit Magnesiumchlorid erfolgte.

Zur Bestimmung des Antimons hat sich nach vielen Versuchen folgendes Verfahren als das zweckmäßigste herausgebildet: Der Destillationsrückstand, der 30—40 ccm beträgt und etwa 6 g Chlorwasserstoff enthält, wird in einen 300 ccm fassenden Erlenmeyerkolben gespült, auf dem durch Ausmessen und Anbringen eines Zeichens ein Rauminhalt von 100 ccm markiert ist. Die bis zu diesem Volumen verdünnte Lösung wird mit noch 5—10 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt, so daß mit ihr die Fällung des Antimons durch Schwefelwasserstoff nach der vorteilhaften Art von Vortmann und Metzel vorgenommen werden kann.[1]) Hierbei fällt nach einstündigem Einleiten in der Nähe der Siedehitze das Antimon in einer schwarzen, krystallinischen Modifikation aus, die sich sehr gut filtrieren und auswaschen läßt. Damit die Fällung vollständig ist, wird die Flüssigkeit mit noch 100 ccm Wasser verdünnt und alsdann im Schwefelwasserstrom erkalten gelassen. Nach dem Filtrieren und Auswaschen mit heißem Wasser, am Ende dreimal mit Alkohol, wird der Niederschlag, wie weiter unten beschrieben, im luftfreien Kohlensäurestrom bei 270°—280° bis zum konstanten Gewichte erhitzt.

Das Trocknen und Glühen des Antimonsulfids.

Henz, der die Bestimmung des Antimons als Sulfid zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht hat[2]), trocknet und glüht das in einem Gooch-Tiegel gesammelte Antimonsulfid im Kohlensäurestrom, wobei sich der Tiegel in einem weiten, durch die Tuben eines Trockenschrankes gehenden Glasrohr (mit Zu- und Ableitungsrohr) befindet.

Vortmann und Metzel[3]) benutzten auch den Gooch-

[1]) Zeitschr. analyt. Chem. 44, 526 (1905).
[2]) Zeitschr. anorg. Chem. 37, 10 (1903).
[3]) Zeitschr. analyt. Chem. 44, 526 (1905).

Tiegel, führten aber das Glühen in einfacherer Weise aus. Sie stellten den Tiegel in ein zylinderförmiges Luftbad und leiteten die Kohlensäure direkt in den Tiegel, der mit einem durchlochten Uhrglas bedeckt war. Sie erhielten bei dieser Arbeitsweise sehr gute Resultate, und insbesondere konnten sie hierbei nie eine Oxydation des Sulfids bemerken, was Henz nur in seinem luftdichten Rohre gelang.

Wir selbst bedienen uns einer Form, die zwar einen besonderen Apparat voraussetzt, dafür aber den Vorteil eines angenehmen sicheren Arbeitens bietet und später wohl auch zu anderen Bestimmungen Verwendung finden dürfte.

Die von uns benutzte Filtriereinrichtung vereinigt, insofern als es sich um die Bestimmung des Antimons als Sulfid handelt, sowohl die Eigenschaften des Asbestrohres, als auch die des Gooch-Tiegels.[1])

Sie besteht nach nebenstehender Fig. 2 aus einem zylinderförmigen Glasgefäß von der Größe eines Gooch-Tiegels, trägt an ihrem flachen Boden eine 4 cm lange Abflußröhre und besitzt einen Einschliffdeckel, der in einem ebenfalls 4 cm langen Röhrchen endigt. Durch feine Schliffe läßt sich der Glastiegel einerseits mit dem Kohlensäureapparat, andererseits mit einem die Kohlensäure ableitenden Röhrchen verbinden. Die Herstellung eines Asbesttiegels hieraus geschieht nun in der Weise, daß man die untere Glasrohröffnung mit einem Stück Platindrahtnetz bedeckt und eine etwa 1—2 mm hohe Schicht präparierten Asbests darüber bringt. Darauf kommt die perforierte Porzellanplatte, welche gleichfalls mit Asbest bedeckt wird.

Der Asbest–Glastiegel wird in den von P. Jannasch angegebenen Ovalnickelofen gebracht, in welchem Temperaturen bis zu 300° leicht erhalten werden können.[2])

Das am Ofenboden entlang laufende Glasrohr wird zur Verhütung der direkten Berührung mit dem heißen Metall durch eine Asbestkartonschicht getrennt.

---

[1]) Übrigens kann man zur Benutzung für hohe Temperaturen die Vorrichtung auch aus Quarz herstellen lassen.

[2]) Jannasch, Leitfaden II. Aufl. S. 266.

Zum Trocknen und zum Glühen des Niederschlages wurden die von Henz festgestellten Temperaturen von 100°—130° bzw. am Schluß von 270°—280° eingehalten. Es ergab sich bei Austrocknungsversuchen bis zum konstanten Gewicht, daß der erhaltene Schwefelwasserstoffniederschlag fast schwefelfrei ist, was man wohl dem Einfluß des vorhandenen Hydrazinsalzes, welches das Antimonchlorid zu Chlorür reduzierte, zuschreiben

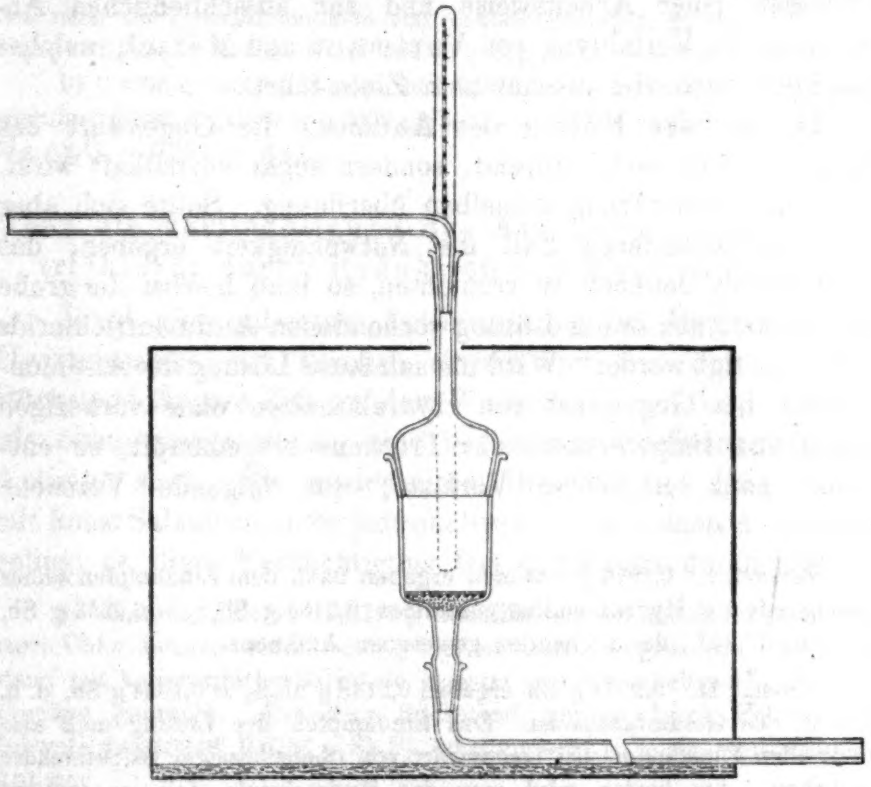


Fig. 2.

muß. Die Abwesenheit von beigemengtem Schwefel in dem Antimonsulfid erkennt man an dem Ausbleiben eines Schwefelsublimats im Ableitungsrohr, das stets bei dem in der üblichen Weise gefällten Antimonsulfidpräparat in reichlicher Menge auftritt.

Ausführung der Bestimmung des Antimons als Sulfid.

Die ersten Antimonwägungen wurden unter Anwendung der alten Vorschriften zur Fällung des Antimons als Sulfid ausgeführt. Die hierbei erhaltenen Resultate fielen bei Anwendung

von etwa 0,3 g met. Antimon um 2—3 mg zu klein aus. Die Ursache mag in der Schwierigkeit liegen, mit welcher die letzten Reste Salzsäure aus dem kolloidalamorphen Sulfidniederschlage zu entfernen sind. Dabei entstehen beim Glühen Verluste durch Verflüchtigung des sich bildenden Antimonchlorürs, dessen Gegenwart auch im Ableitungsrohr tatsächlich nachgewiesen werden konnte. Dieser Umstand entschied uns zum endgültigen Verlassen jener Arbeitsweise und zur ausschließlichen Anwendung des Verfahrens von Vortmann und Metzel, welches außerdem auch viel rascher zum Ziele führt.

Da bei der Fällung des Antimons die Gegenwart des Hydrazinsalzes nicht störend, sondern sogar vorteilhaft wirkt, so ist eine Zerstörung desselben überflüssig. Sollte sich aber in einem besonderen Fall die Notwendigkeit ergeben, das Hydrazinsalz dennoch zu vernichten, so muß hierbei die große Flüchtigkeit des in der Lösung vorhandenen Antimontrichlorids berücksichtigt werden. Wird die salzsaure Lösung des Antimonchlorürs bei Gegenwart von Hydrazinsalzen ohne vorherigen Zusatz von Salpetersäure zur Trockene eingedampft, so entstehen ganz erhebliche Verluste, was folgende Versuche zeigen:

Versuch I. 0,2916 g Antimon ergaben nach dem Eindampfen seiner Lösung mit 5 g Hydrazinsulfat zusammen 0,3154 g Sb_2S_3 = 0,2253 g Sb, d. h. nur 77,25% des vorhanden gewesenen Antimons.

Versuch II. 0,2964 g Sb ergaben 0,2148 g Sb_2S_3 = 0,1534 g Sb, d. h. 51,76% des Gesamtantimons. Das Eindampfen der Lösung muß also unter allen Umständen bei Gegenwart von überschüssiger Salpetersäure geschehen. Am besten wird man das Hydrazinsalz, falls es entfernt werden soll, schon im Destillationskolben durch Erwärmen des Destillierrückstandes mit Salpetersäure zerstören und dann erst das Eindampfen in der Porzellanschale vornehmen. Diese große, unter den obigen Verhältnissen beobachtete Flüchtigkeit des $SbCl_3$ verlangte jetzt noch den besonders experimentellen Nachweis seiner Nichtflüchtigkeit unter den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen zur Trennung desselben von dem Arsen. Um absolute Sicherheit in dieser Beziehung zu gewinnen, wurden 0,35 g Antimon in der schon beschriebenen Weise gelöst und für sich einer Destillation unter den bei der Arsentrennung erforderlichen Bedingungen unterworfen. Im Destillate konnte nach dem Verdünnen mit Wasser und Einleiten von Schwefelwasserstoff kein Niederschlag erhalten werden. Es ergibt sich also, daß eine Verflüchtigung von Antimon aus verdünnten, kochenden, stark salzsauren Hydrazinlösungen nicht stattfindet.

Analytische Belege.

I. Bestimmung des Antimons in dem zur Verfügung stehenden Präparate.

0,3412 g metallisches Antimon ergaben nach dem Lösen in Salpetersäure und wenig Salzsäure, Abdampfen und Fällen als Sulfid = 0,4778 g Sb_2S_3 = 0,3409 g metallisches Antimon.

II. Trennung des Arsen von Antimon.

a) 0,8460 g met. Antimon (wie oben gelöst) mit 0,2474 g zu Arsensäure oxydierter arseniger Säure zusammengebracht und durch Destillation nach der Hydrazinmethode von einander getrennt, ergaben = 0,4842 g Sb_2S_3 = 0,3458 g Antimon und 0,3875 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,2469 g As_2O_3.

b) 0,2008 g met. Antimon und 0,2850 g zu Arsensäure oxydierter arseniger Säure ergaben = 0,2809 g Sb_2S_3 = 0,2006 g Antimon und 0,4460 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,2842 g As_2O_3.

Über die Verflüchtigung des Antimons als Antimontrichlorür durch Reduktion mit Hydrazinsalzen.

Wird eine salzsaure Antimonlösung bei Gegenwart von Hydrazinsalzen zur Trockne eingedampft und der erhaltene Rückstand längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so findet, wie oben gesagt wurde, eine bedeutende Verflüchtigung von Antimon statt. Bei wiederholtem Benetzen des Rückstandes mit konz. Salzsäure unter jedesmaligem vollständigen Abrauchen gelingt es, diese Verflüchtigung fast quantitativ durchzuführen.

1. Versuch. Die von 0,3199 g metallischem Antimon erhaltene salzsaure Chloridlösung wurde mit 3 g Hydrazinsulfat eingedampft, der Rückstand mit konzentrierter Salzsäure versetzt und die erhaltene Lösung zur Trockne gebracht. Aus dem Rückstand wurden durch Fällung mit Schwefelwasserstoff 0,0756 g Sb_2S_3 erhalten = 83,12 % an verflüchtigtem Antimon.

2. Versuch. 0,1948 g metallisches Antimon wurden nach dem Lösen zu Chlorid mit 3 g Hydrazinsulfat bei Gegenwart konzentrierter Salzsäure zur Trockne verdampft. Nach sechsmaligem Wiederholen der Behandlung mit konzentrierter Salzsäure unter vollständigem Eindampfen ergab die Bestimmung des Antimons im Rückstand 0,0032 g Sb_2S_3 = 98,83 % verflüchtigtes Antimon.

Obgleich sich also die Hauptmenge des Antimons ziemlich leicht verflüchtigen läßt, so ist es doch schwer, die letzten Anteile von Antimon aus dem Rückstand auf diesem Wege zu entfernen. Die Ursache mag wohl darin liegen, daß ein Teil des Antimonchlorürs in der zurückbleibenden Salzmasse zu fest mechanisch eingeschlossen wird. Aber es können auch chemische

Verhältnisse der Erscheinung zugrunde liegen, wie z. B. Bildung einer nicht flüchtigen komplexen Antimonverbindung.

Für die erstere Annahme spricht der Versuch, daß es nur nach vielfach wiederholtem Abdampfen bei fleißigem Umrühren des Rückstandes gelingt, das Antimon so weit zu verflüchtigen, daß es im Rückstand kaum noch nachzuweisen ist. Auf diese Weise erhielten wir bei Anwendung von 0,1994 g metallischen Antimons einen Rückstand, der sich in Wasser klar auflöste und in welchem nur unwägbare Spuren von Antimon nachgewiesen werden konnten. Viel schwerer gelingt es, das Antimonchlorür aus einem Destillationskolben unter gleichen Bedingungen zu verflüchtigen, was mit dem hohen spezifischen Gewicht der leicht kondensierbaren Dämpfe der Verbindung zusammenhängt. So ließ sich bei diesen Versuchen auf dem Wasserbade kein Antimonchlorür in die Vorlage überdestillieren. Sorgt man aber für eine Wanderungsmöglichkeit des entstehenden Antimonchlorürdampfes, etwa durch einen kräftigen trockenen Luftstrom, der durch eine Wasserstrahlpumpe erzeugt wird, so bekommt man, wenn auch nur in geringer Menge, Antimonchlorür in die Vorlage hinein. Läßt man aber den Luftstrom bei kräftig arbeitender Wasserstrahlpumpe durch eine kapillare Öffnung in den Destillationskolben eintreten, wenn man also unter vermindertem Druck destilliert, so gelingt es, fast alles Antimon überzudestillieren, indessen auch erst nach vielfachen Wiederholungen des Versuches.

Die letzten Spuren werden aber auch in diesem Falle hartnäckig zurückgehalten, selbst bei Ersatz des Luftstromes durch einen trockenen Chlorwasserstoffstrom, was die oben geäußerte Ansicht über die rein mechanisch verhinderte Verflüchtigung ebenfalls bestätigt. Vielleicht gelingt es, durch ein späteres zweckmäßigeres Verfahren die Verflüchtigung leicht quantitativ auszuführen und zur Grundlage einer neuen Trennungsmethode auszubilden.

Trennung des Arsens von Quecksilber.

E. Fischer hatte schon die Beobachtung gemacht, daß die Flüchtigkeit des Quecksilberchlorids in salzsaurer Lösung durch die Gegenwart von Ferrosulfat aufgehoben wird. Da dies entweder auf der Bildung von Quecksilberchlorür oder

auf dem nunmehrigen Vorhandensein des Quecksilbers als Sulfat beruht, so war zu erwarten, daß die Trennung von Arsen und Quecksilber auch bei Anwendung von Hydrazinsalz gelingen mußte, was das Experiment sofort bestätigte.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir reines, durch Umkrystallisieren gewonnenes Quecksilberchlorid. Der Destillationsvorgang verlief normal; das Arsen ging je nach der zur Analyse genommenen Substanzmenge im Verlauf von $^3/_4$—$^5/_4$ Stunden quantitativ über. Liegt etwas mehr als 0,3 g As_2O_3 vor, so kann bis zu 1 mg davon im Rückstand bleiben, so daß es nötig ist, noch einmal 30 ccm starke Salzsäure (1,19) in den Kolben zu geben und die Destillation zu wiederholen. Von solchen Mengen ab ist diesem Umstand stets Rechnung zu tragen. Das Arsen im Destillat wurde wiederum in der schon beschriebenen Art bestimmt. Die Bestimmung des Quecksilbers erfolgt als Sulfid durch Fällen desselben aus der kalten, mit Wasser ordentlich verdünnten zurückgebliebenen Flüssigkeit. Den Niederschlag wägt man am besten in unserem Asbest–Glastiegel. Nach dem Behandeln des getrockneten und gewogenen Niederschlags mit CS_2 stellte sich keine Gewichtsabnahme ein, der Niederschlag war also schwefelfrei, was auch das bei dem Trocknen des Niederschlags von jedem Schwefelsublimat frei bleibende Abflußrohr des Tiegels bewies.

Analysen.

I. 0,2907 g $HgCl_2$ und 0,5864 g (zu Arsensäure oxydierte) As_2O_3 ergaben = 0,2490 g HgS = 0,2906 g $HgCl_2$ und 0,9209 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,5869 g Ag_2O_2.

II. 0,2486 g $HgCl_2$ und 0,5991 g (zu Arsensäure oxydierte) As_2O_3 ergaben = 0,2138 g HgS = 0,2495 g $HgCl_2$ und 0,9414 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,5999 g As_2O_3.

III. 0,2782 g $HgCl_2$ und 0,2474 g (zu Arsensäure oxydierte) As_2O_3 ergaben = 0,2386 g HgS = 0,2785 g $HgCl_2$ und verbrauchten 50,25 ccm $KBrO_3$ (1 ccm = 0,004943 g As_2O_3) = 0,2484 g As_2O_3.

Bei den oben angewandten größeren Arsenmengen wurde jedesmal eine dritte Kontrolldestillation unternommen, um zu erfahren, daß wirklich alles Arsen in zwei Destillationen übergegangen war. In dem dritten Destillat zeigte aber weder die Titration, noch die Schwefelwasserstoffprüfung irgendwelche Arsenspuren an.

Trennung des Arsens von Kupfer.

Als Ausgangsmaterial für die Kupfertrennung diente uns reines Präparat von Kupfersulfat. Die Arsenabdestillation und dessen Bestimmung erfolgte genau wie früher. Die Bestimmung des Kupfers im Rückstand kann in verschiedener Weise vorgenommen werden. Wir entschieden uns für die absolut genaue Hydrazinmethode, nach welcher das Kupfer mit Hydrazinsulfat metallisch niedergeschlagen und nach dem Glühen als Oxyd oder als Metall gewogen wird.

Um die hierzu festgestellten Bedingungen zu wahren, zerstörten wir das noch im Destillierrückstand vorhandene Hydrazinsalz durch Eintrocknen und nachherige Behandlung der Salzmasse mit starker Salpetersäure, lösten den Rest in Wasser und fällten mit Hydrazinsulfatlösung bei Gegenwart von Natronlauge.[1])

Analysen.

I. 0,3776 g zu Arsensäure oxydierte arsenige Säure und 0,5330 g $CuSO_4 . 5H_2O$ gaben = 0,5916 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,3769 g As_2O_3 und 0,1700 g Kupferoxyd = 0,5333 g $CuSO_4 . 5H_2O$.

II. 0,2377 g zu Arsensäure oxydierte arsenige Säure und 0,3790 g $CuSO_4 . 5H_2O$ gaben = 0,3744 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,2386 g As_2O_3, sowie 0,1206 g Kupferoxyd = 0,3783 g $CuSO_4 . 5H_2O$.

Trennung des Arsens vom Silber.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir metallisches Silber, erhalten aus einer Lösung reinen Silbernitrates durch Fällung mit Hydrazinsulfat in heißer natronalkalischer Flüssigkeit. Der zuerst durch Dekantieren, dann auf dem Filter gründlich gewaschene Niederschlag wurde nach dem Ablösen von letzterem in einem Porzellantiegel getrocknet und anhaltend ausgeglüht.

Beim Ausführen dieser Trennung stellte sich eine Schwierigkeit ein, derentwegen die sonst so leicht durchzuführende Destillation beinahe aufgegeben werden mußte. Das nach kurzem Kochen klar gewordene Destillationsgemisch schied nach einiger Zeit Halogensilber aus, welches einen hartnäckigen Siedeverzug

---

[1]) Ber. 33, 631 und Jannasch, Prakt. Leitfaden der Gewichtsanalyse, 2. Aufl., S. 33.

und in Verbindung damit ein äußerst heftiges Stoßen der siedenden Flüssigkeit veranlaßte. Diese lästige Erscheinung war auch durch Einleiten eines Salzsäurestromes nicht zu beseitigen. Einmal ereignete sich hierbei, daß die Flüssigkeit bis in die Einleitungsröhre zurückgeschleudert wurde und sogar von da in die Waschflasche gelangte.

Wir versuchten alsdann, die Destillation bei Anwendung von Platinschnitzchen, aus einem dünnen Platinblech geschnitten, auszuführen und gelangten so zu einem besseren Erfolg. Die Destillation ging zwar auch hier nicht so ruhig und normal vonstatten, wie bei den früheren Trennungen, konnte jedoch sicher zu Ende geführt werden.[1]) Die Trennung der Platinschnitzel von der Flüssigkeit und dem Halogensilberniederschlag geschieht leicht mechanisch mit einem Filter, dessen Abflußrohr eng genug ist, um die Schnitzel zurückzuhalten, während beim Abwaschen alles Chlorsilber entfernbar ist.

Will man das Silber im Destillationsrückstand als Chlorsilber bestimmen, so muß berücksichtigt werden, daß auch die Gegenwart von Bromsilber in ihm anzunehmen ist. Es wird also notwendig sein, das nach Zerstörung der Hydrazinsalze erhaltene Halogensilber durch Erhitzen mit Chlor in reines Chlorsilber überzuführen, oder man muß als metallisches Silber wägen, wozu ein Glühen im Wasserstoffstrome führt.

Diesem umständlichen Verfahren gegenüber ist die Bestimmung des Silbers als Metall unter Reduktion mit Hydrazinsulfat vorzuziehen. Durch letzteres wird sowohl Chlor- als Bromsilber in natronhaltiger Lösung zu metallischem Silber leicht reduziert.[2]) Die einzig gebotene Vorsicht besteht darin, das vorliegende Gemisch so lange zu digerieren, bis die Reduktion eine wirklich vollkommene ist, anderenfalls infolge zurückgebliebener Spuren von Halogensilber die Resultate zu hoch ausfallen.

---

[1]) Bei einer Analyse von Proustit (s. w. u.) ließ sich die Destillation ohne Platinschnitzel durchführen.

[2]) Dieses Verfahren ist auch einfacher und rascher als die Überführung des geschmolzenen Halogensilbers in metallisches Silber mit Hilfe eines elektrischen Stromes.

Spezielle Ausführung der Silberbestimmung nach der Hydrazinmethode.

a) In halogenwasserstofffreien Lösungen.

Die gewichtsanalytische Bestimmung läßt sich unter den gleichen Bedingungen wie beim Kupfer[1]) durch Fällung mit Hydrazinsalzen in natronalkalischer Lösung ausführen. Zu beachten ist nur, daß ein kleiner Teil des so gefällten Silbers als graue Suspension in der Lösung schwebt bzw. auch kolloidal gelöst wird, so daß es nötig ist, die Lösung unter zeitweisem Umrühren so lange zu erwärmen, bis sie ganz klar erscheint. Der erhaltene Niederschlag läßt sich sehr gut filtrieren und auswaschen und kann mit dem Filter zusammen verascht werden.[2])

b) In Gemischen, die das Silber als Halogensilber enthalten.

Von besonderer Bedeutung wird die Bestimmung des Silbers durch Fällung als Metall mit Hydrazinsulfat, wenn Chlor- und Bromwasserstoffsäure zu gleicher Zeit vorhanden sind, wie dies ja auch in dem Destillationsrückstand von der Arsenverflüchtigung der Fall ist. Die Abscheidung des Silbers geschieht hier bereits nach dem Abdampfen der Säure, Behandeln des Rückstandes mit etwas Wasser und Zugabe von reiner Natronlauge durch das noch in der Lösung überschüssig verbliebene Hydrazinsalz. Es ist dazu nötig, das Erwärmen längere Zeit bei gelindem Sieden fortzusetzen, damit der entstehende Silberschwamm vollkommen von eingeschlossenem Halogensilber befreit wird. Es gelingt so durch eine einzige Operation, das Silber in reinem Zustande zu erhalten.

Die Trennung des Silbers von Arsen kann auch in gleicher Weise, wie dies Jannasch für Kupfer[3]) zeigte, unmittelbar nach der Hydrazinmethode ausgeführt werden, so daß man das Destillationsverfahren nicht zu benutzen braucht, wenn einzig und allein die beiden Metalle in der Lösung vorliegen. Enthält aber das zu untersuchende Material noch andere Elemente, so wird sich wohl meistens die Verflüchtigung des Arsens am geeignetsten erweisen.

---

[1]) Jannasch, Leitfaden S. 33.

[2]) Nach einer Privatmitteilung des Herrn Dr. Pfeil aus Pforzheim wird diese Bestimmungsmethode für Silber auch im dortigen Laboratorium der Gold- und Silberwerkstätte praktisch mit gutem Erfolg angewendet.

[3]) Jannasch, Leitfaden S. 114.

Analysen.

1. Versuch. 0,2266 g metallisches Silber, in sehr wenig Salpetersäure gelöst, wurden auf 100 ccm verdünnt, die Flüssigkeit mit Salzsäure-Bromkaliumlösung versetzt und nach Zugabe von 5 g Natriumhydroxyd mit konzentrierter Hydrazinsulfatlösung auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich das ausgeschiedene Halogensilbergemisch vollkommen zersetzt hatte, wozu einige Stunden genügen. Nach dem Filtrieren, Veraschen und Glühen erhielten wir genau die angewandte Menge von 0,2266 g Silber zurück.

2. Versuch. Eine direkte Scheidung von Silber und Arsen nach der Hydrazinmethode. 0,2798 g metallisches Silber wurden in Nitrat übergeführt und von 0,2474 g (zu Arsensäure oxydierter) arseniger Säure durch Fällung mit Hydrazinsulfat getrennt. Resultat = 0,2797 g Silber.

3. Versuch. Destillationstrennungen. a) 0,3205 g (zu Arsensäure oxydierte) arsenige Säure wurden von 0,2179 g (in Nitrat übergeführtes) Silber durch Destillation getrennt. Die Destillationsdauer währte anderthalb Stunden, und da mehr als 0,3 g arsenige Säure genommen waren, fügten wir zur Rückstandsflüssigkeit noch einmal 30 ccm konzentrierte Salzsäure und wiederholten die Destillation bis zu einem Rückstand von 25—30 ccm, der gewöhnlichen Destillationsgrenze entsprechend, was ca. 20—25 Minuten dauerte.

Erhalten = 0,5037 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,3210 g As_2O_3 und 0,2179 g Silber.
b) 0,2475 g (zu Arsensäure oxydierte) arsenige Säure und 0,3008 g Silber (in Nitrat übergeführt), durch einmalige Destillation voneinander getrennt, lieferten 0,3894 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,2482 g As_2O_3 und 0,3004 g Silber.

Trennung des Arsens von Blei.

Diese Trennung führten wir unter Anwendung von reinem Bleinitrat als Ausgangsmaterial und von Hydrazinsulfat als Reduktionsmittel aus. Als bemerkenswert mag die Beobachtung mitgeteilt werden, daß beim Kochen des Gemisches eine klare Lösung resultierte, die bis zum Ende der Destillation keine Spur von Bleisulfatniederschlag ausschied.

Zur Bestimmung des Bleies dampft man den Destillationsrückstand in einer Porzellanschale zur Trockne und zerstört das Hydrazinsalz durch zweimal wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure.

Der erhaltene Rückstand von Schwefelsäure und schwefelsaurem Blei wurde mit kleiner Flamme bis znm Auftreten weißer Dämpfe erhitzt, nach dem Erkalten mit etwa 100 ccm Wasser verdünnt, mit etwa 30 ccm Alkohol versetzt, nach längerem Stehen durch einen Gooch-Tiegel filtriert, mit kalter

verdünnter Schwefelsäure[1]) ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Analysen.

I. 0,5338 g Bleinitrat und 0,2000 g (zu Arsensäure oxydierte) arsenige Säure gaben = 0,4886 g Bleisulfat = 0,5337 g Bleinitrat und erforderten bei der Titration des Arsens 40,35 ccm n/10 Kaliumbromatlösung (1 ccm = 0,004956 g As_2O_3) = 0,1997 g As_2O_3.

II. 0,5604 g Bleinitrat und 0,2082 g (zu Arsensäure oxydierte) arsenige Säure gaben = 0,5122 g Bleisulfat = 0,5595 g Bleinitrat und 0,3271 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,2085 g As_2O_3.

III. 0,4100 g Bleinitrat und 0,2474 g (zu Arsensäure oxydierte) arsenige Säure gaben = 0,3763 g Bleisulfat = 0,4110 g Bleinitrat und erforderten bei der Titration des Arsens 50,05 ccm n/10 Kaliumbromatlösung = 0,2477 g As_2O_3.

IV. Bei der Trennung von 0,4004 g (zu Arsensäure oxydierter) arseniger Säure von 0,4034 g Bleinitrat erforderte die Titration des Arsens 80,75 ccm n/10 Kaliumbromatlösung (1 ccm = 0,004956) = 0,4002 g As_2O_3. Die erste Destillation dauerte etwa eine Stunde und die zweite nachfolgende mit 30ccm konzentrierter Salzsäure ca. 20 Minuten. Die bei der zweiten Destillation erhaltene Arsenmenge betrug, für sich besonders bestimmt, 0,0007 g As_2O_3. Eine dritte Destillation, ebenfalls für sich auf Arsengehalt verarbeitet, ergab die vollständige Abwesenheit des Metalles.

Bei einem Versuch benutzten wir statt Hydrazinsulfat das Hydrazinchlorid und hielten es hier für einfacher, das Blei aus der stark mit Wasser verdünnten Flüssigkeit direkt durch Schwefelwasserstoff (heiß und zum Schluß unter Erkaltenlassen im Schwefelwasserstoffstrome) auszuscheiden und als Sulfid zu wägen, erhielten aber einen etwas höheren Wert, was wohl mit der Beobachtung zusammenhängt, daß Bleisulfid aus Salzsäurelösungen entweder chlorhaltig niederfällt oder Sulfat einschließt. In einem speziellen Versuche, den wir nur mit Bleinitrat unter den gleichen Bedingungen anstellten, konnten wir dieses Verhalten von neuem bestätigen.

Wägungen des Bleis als Sulfid.

I. 0,4228 g Bleinitrat und 0,3519 g (zu Arsensäure oxydierte) arsenige Säure lieferten = 0,3064 g Bleisulfid (im Glas-Asbest-Tiegel gewogen) = 0,4243 g Bleinitrat und erforderten bei der ersten Arsentitration 71,1 ccm

---

[1]) Die verdünnte Schwefelsäure war in vorliegendem Falle dem 30—50 prozent. Alkohol vorzuziehen, da schwefelsaures Kalium (aus dem als Reaktionsbeschleuniger zugefügten Kaliumbromid) gleichzeitig zugegen ist, welches sich durch Alkohol allein nicht vollständig entfernen läßt.

n/10 Kaliumbromatlösung = 0,3520 g As_2O_3. Die hier auch gewichtsanalytisch ausgeführte Bestimmung des Arsens ergab = 0,5518 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,3516 g As_2O_3. Die Destillation nahm auch hier den oben unter IV. beschriebenen Verlauf, nur war hier noch weniger Arsen im zweiten Destillat vorhanden.

II. 0,5516 g Bleinitrat wurden in Wasser gelöst, mit etwas Salzsäure versetzt und das entstandene Bleichlorid durch Erwärmen in Lösung gebracht. Das in der Siedehitze vorgenommene Einleiten von Schwefelwasserstoff setzten wir nach dem Ausfallen des Bleis bis zum Erkalten der Lösung fort, worauf das Abfiltrieren und Wägen des Niederschlages im Glas-Asbesttiegel folgte mit dem Ergebnis von 0,4000 g Bleisulfid = 0,5539 g Bleinitrat.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß die Schwefelwasserstofffällung dennoch zu einem genaue Resultate liefernden Verfahren benutzt werden kann. So haben wir probeweise bei einer Arsen–Bleitrennung (unter Benutzung von Hydrazinchlorid) das aus dem Destillationsrückstande gefällte Bleisulfid im Gooch-Tiegel durch Oxydation mit braunen Stickoxyddämpfen [1]), Befeuchten hintereinander mit Salpetersäure und möglichst wenig Schwefelsäure usf. in Bleisulfat verwandelt, was zu den folgenden Resultaten führte:

0,4436 g Bleinitrat und 0,2232 g (zu Arsensäure oxydierte) arsenige Säure gaben = 0,4064 g Bleisulfat = 0,4439 g Bleinitrat und 0,3496 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,2228 g As_2O_3. [2])

Trennung des Arsens von Gold.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir reines metallisches Gold von Merck.

Schon während der Destillation, die wir sowohl mit Hydrazinsulfat, als auch mit Hydrazinchlorid ausführten, bemerkt man während des Siedens der Flüssigkeit eine Abscheidung von metallischem Gold als pulvrigen, schweren Niederschlag, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß Gold bereits in saurer

[1]) Hierzu setzten wir den Gooch-Tiegel mit dem Niederschlag in einen größeren Porzellantiegel, gaben etwas rauchende Salpetersäure in den Außentiegel, bedeckten mit einem Porzellandeckel und erwärmten einige Zeit auf dem Wasserbade.

[2]) Ein richtiges Urteil über diese Wägungsmodifikation des Bleis kann man erst dann haben, wenn besondere Versuche über die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Asbest vorliegen werden. Ein tadelfreies Filtrierbett wird auch hier nur die von Jannasch als Ersatz für den Asbest vorgeschlagene Quarzwolle bieten [dies. Journ. [2] 78, 31 (1908)].

Lösung von Hydrazinsalzen reduziert wird.[1]) In schwach saurer Lösung erfolgt diese Ausscheidung quantitativ und eignet sich vortrefflich zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Goldes.[2])

Um zu sehen, ob die Ausscheidung des Goldes auch bei dem großen Salzsäuregehalt der Arsendestillation quantitativ erfolgt, filtrierten wir das Gold nach dem Verdünnen des Destillationsrückstandes mit Wasser durch ein Papierfilter, wuschen es gründlich aus und glühten im Porzellantiegel. Hierbei stellte es sich heraus, daß ein, allerdings sehr kleiner Betrag (etwa 1 mg) an Gold in der Lösung geblieben war, denn das Resultat fiel etwas zu niedrig aus. Das Filtrat des Goldes wurde nun eingedampft, mit Wasser aufgenommen, alkalisch gemacht und erhitzt, worauf sich das noch in Lösung gebliebene Gold als bläulicher, schwammiger Niederschlag ausschied.

Analysen.

I. 0,1624 g Gold wurden in Königswasser gelöst, zur Trockne eingedampft und von 0,2337 g (zu Arsensäure oxydierter) arseniger Säure unter Anwendung von Hydrazinchlorid getrennt. Gefunden = 0,1622 g Gold und 0,3666 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,2336 g As_2O_3.

II. 0,2200 g Gold wurden von 0,3800 g (zu Arsensäure oxydierter) arseniger Säure unter Anwendung von Hydrazinsulfat getrennt. Gefunden = 0,2201 g Gold und 0,5948 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,3791 g As_2O_3.

Trennung des Arsens von Wismut.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir ein reines Präparat von metallischem Wismut. Das Metall wurde in Salpetersäure gelöst und der Überschuß durch Abdampfen verjagt usw. Die Destillation verlief ohne jegliche Unregelmäßigkeiten.

Zur Bestimmung des Wismuts wurde der Destillationsrückstand zur Trockne verdampft, das Hydrazinsalz (Chlorid) mit Salpetersäure zerstört und in der salpetersauren Lösung des Rückstandes das Wismut nach Jannasch[3]) mit Ammoniak

[1]) Curtius u. Schrader, dies. Journ. [2] 50, 317 (1894).

[2]) Jannasch, Leitfaden S. 167.

[3]) Leitfaden S. 245. Es ist dies offenbar die vorteilhafteste und genaueste Ausscheidung des Wismuts aus seinen einfachen Lösungen und der alten Ausscheidung nur mit Ammoniak bzw. unter Zusatz von Ammoncarbonat entschieden vorzuziehen, denn der so gewonnene fahlgelbe, schwere, quantitativ vollständige Niederschlag setzt sich sehr leicht ab, filtriert schneller und läßt sich auch rascher und sicherer auswaschen.

und Wasserstoffsuperoxyd ausgefällt. Die bei dieser Fällung vorhandenen größeren Mengen Ammonnitrat wirken in ihrer Eigenschaft als Aussalzungsmittel eher förderlich als hindernd (s. w. u. die Ausfällung des Zinns).

Analysen.

I. 0,3038 g metallisches Wismut und 0,2474 g (mit Salpetersäure oxydierte) arsenige Säure gaben: 0,3392 g Bi_2O_3 = 0,3041 g Wismut und erforderten bei der Arsentitration 50,05 ccm $^1/_{10}$ Kaliumbromatlösung = 0,2477 g As_2O_3.

II. 0,2236 g metallisches Wismut und 0,2474 g (mit Salpetersäure oxydierte) arsenige Säure gaben: 0,2508 g Bi_2O_3 = 0,2249 g Wismut und verlangten bei der Arsentitration 50,0 ccm $^1/_{10}$ Kaliumbromatlösung = 0,2475 g As_2O_3.

Trennung des Arsens von Cadmium.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir reines metallisches Cadmium von Kahlbaum. Die Trennung wurde unter Anwendung von Hydrazinchlorid vorgenommen. Die Abdestillation des Arsens verlief in normaler Weise. Da die Bestimmung des Cadmiums als Sulfid nur unter bestimmten Bedingungen und umständlichen Maßregeln anwendbar ist, so wurde das Cadmium nach Zerstörung des Hydrazinsalzes in der Rückstandsflüssigkeit mit Salpetersäure durch Bikaliumcarbonat gefällt und im Gooch-Tiegel gewogen. Das Glühen bis zum konstanten Gewicht geschah nicht direkt, sondern unter Verwendung eines größeren Porzellantiegels als Außentiegel, um jede Reduktion des Oxyds zu dem sehr flüchtigen Metall durch die Gasflamme zu vermeiden. Es zeigte sich bei unserer Sicherheitsvorrichtung, daß selbst beim heftigen Glühen über dem Gebläse keine Gewichtsabnahme mehr stattfand. Besonders geeignet dürfte für den vorliegenden Zweck auch der Neubauer-Platin-Gooch-Tiegel sein, der vorteilhaft im elektrischen Tiegelofen geglüht werden kann.

Analysen.

I. 0,2620 g metallisches Cadmium und 0,3757 g (zu Arsensäure oxydierte) arsenige Säure gaben = 0,2986 g Cadmiumoxyd = 0,2636 g Cadmium und 0,5890 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,3754 g As_2O_3.

II. 0,2662 g Cadmium und 0,2474 g (zu Arsensäure oxydierte) arsenige Säure gaben = 0,3054 g Cadmiumoxyd = 0,2673 g Cadmium und erforderten bei der Arsentitration 50,1 ccm n/10 Kaliumbromatlösung = 0,2480 g As_2O_3.

Trennung des Arsens vom Zinn.

Das Zinn wurde zur Mischung mit dem Arsen in der Weise vorbereitet, daß wir das abgewogene reine Metall direkt in den Destillationskolben gaben und in möglichst wenig Salzsäure unter gleichzeitiger Zufügung von einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure auflösten.

Nach der bei der Quecksilbertrennung gemachten Erfahrung über die Nichtflüchtigkeit seines Chlorids bei Gegenwart von Hydrazinsalzen war zu erwarten, daß dies auch bei den Zinnsalzen zutreffen würde. In der Tat zeigte es sich, daß nicht nur die Trennung des Arsens von Zinn gelang, sondern daß der Destillationsrückstand nachher zur Trockne abgedampft werden konnte, ohne Verluste an Zinn zu erleiden.

Zur Erklärung dieses Verhaltens kann man entweder eine Doppelsalzbildung des Zinnchlorids mit dem Hydrazinsalz oder eine Reduktion zu Zinnchlorür annehmen, da sonst Zinnchlorid sich verflüchtigen müßte. Ebenso wird die Gegenwart von Schwefelsäure nützlich sein.

Bei den ersten Analysen, das Zinn im Destillierrückstande zu bestimmen, wurde dasselbe aus verdünnter Lösung als Sulfid gefällt, filtriert, mit samt dem Filter in einen breithalsigen Kochkolben gegeben und darin am Rückflußkühler in Salzsäure gelöst. Nach Abfiltration des ausgeschiedenen Schwefels und Oxydation mit Bromwasser fällten wir nunmehr das Zinn als Hydrat. Diese Operationen erwiesen sich als ziemlich langwierig und lieferten auch etwas zu niedrige Resultate, so daß wir sie aufgaben und dafür die unmittelbare Ausfällung des Metalls durch Ammoniak wählten.

Zu diesem Zwecke wurde der Destillationsrückstand in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft und diese Operation unter Zusatz von Wasser noch zweimal wiederholt. Hierauf durchfeuchteten wir die Masse mit etwas Wasser, versetzten mit etwa 20 ccm konzentrierter Salpetersäure, bedeckten und erwärmten bis zur Zerstörung der Hydrazinsalze, ohne aber bis zur Trockne zu bringen. Man vermeidet das Abdampfen bis zur Trockne deshalb, um das sehr störende Anhaften von Niederschlag an der Porzellanschale zu verhüten. Beim Zufügen einiger Tropfen Bromwasser wird jetzt die Lösung gelb,

ein Zeichen, daß alles Hydrazin verflüchtigt worden ist und das Zinn als Stannisalz vorliegt.

Die stark salpetersaure Lösung wurde alsdann mit etwa 300 ccm Wasser verdünnt und mit einer Lösung von Ammonnitrat versetzt, die man durch Neutralisieren von 20 ccm konzentriertem Ammoniak mit Salpetersäure hergestellt hatte.

Nach Neutralisation der noch vorhandenen Säure mittels Ammoniaks erhitzt man die Lösung bis zum Kochen und läßt dann stehen bis zum Erkalten und vollständigen Absitzen des entstandenen Niederschlages. Das Filtrieren und Auswaschen desselben ist gut durchführbar. Einen eigentlichen Überschuß von Ammoniak haben wir stets vermieden, weil wir so die besten Resultate erzielten. Es scheint als wenn überschüssiges Ammoniak auf den Niederschlag etwas lösend bzw. verschleimend einwirkte.

Nach dem Trocknen wird der Niederschlag bei getrennter Filterveraschung bis zum konstanten Gewicht geglüht.

Analysen.

I. 0,2163 g Zinn wurden von 0,2402 g (zu Arsensäure oxydierter) arseniger Säure unter Anwendung von Hydrazinsulfat getrennt. Dieselben lieferten = 0,2746 g SnO_2 = 0,2164 g Zinn und erforderten bei der Arsentitration 48,5 ccm n/10 Kaliumbromatlösung = 0,2401 g As_2O_3.

II. 0,2166 g Zinn und 0,2443 g (zu Arsensäure oxydierte) arsenige Säure gaben 0,2746 g SnO_2 = 0,2164 g Zinn und erforderten bei der Arsentitration 49,4 ccm n/10 Kaliumbromatlösung = 0,2445 g As_2O_3.

Nachtrag.

Nach den obigen von uns mitgeteilten Erfahrungen ist es selbstverständlich, daß sich die Trennung des Arsens auch von den Elementen der Schwefelammongruppe und denen der Erdalkalien und der Alkalimetalle ohne Schwierigkeit durchführen lassen wird. Für das Eisen ist dies schon von Jannasch und Heimann[1]) gezeigt worden, und für das Magnesium und Natrium haben sich bei einigen von uns mit pyroarsensaurem Magnesium und arsensaurem Natrium angestellten Versuchen keinerlei Verschiedenheiten in der raschen und völligen Arsenverflüchtigung ergeben.

Sind bei den Trennungen des Arsens von den Alkali-

[1]) Festschrift für Th. Curtius 1907, S. 84.

metallen letztere im Destillationsrückstand zu bestimmen, so ist natürlich kein Kaliumbromid, sondern nur Bromwasserstoff als Reaktionsbeschleuniger zu verwenden. Wünschenswerter erschien uns aber zunächst die praktische Durchführung der Arsentrennung von einer Reihe Säuren, welche die Arsensäure sehr häufig in Mineralien und anderen Naturprodukten begleiten, wie die Phosphor-, Vanadin-, Wolfram- und Molybdänsäure.

Trennung der Arsensäure von der Phosphorsäure.

Die Trennung der beiden Säuren durch Verflüchtigung der Arsensäure als Arsenchlorür gelingt leicht quantitativ bei Gegenwart von Hydrazinsulfat oder Hydrazinchlorid. Die Destillationszeit ist dieselbe wie bei den früheren Trennungen, und größere Arsenmengen als 0,3 g verlangen ebenfalls eine $^1/_4$ stündige Nachdestillation unter erneutem Zusatz von 30—40 ccm konzentrierter Salzsäure.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Destillationsrückstand wird zuerst die Zerstörung der Hydrazinsalze nach dem Verjagen des Wassers usw. unter zweimalig wiederholtem Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure vorgenommen, worauf die Fällung mit Magnesiamixtur erfolgen kann. Die Wägung des Magnesiumpyrophosphats geschah gleichfalls stets im Gooch-Tiegel. Die Abfiltration dieses Niederschlags auf einem Filter usw. ist zwar sehr genau, aber langwieriger als die Benutzung des Gooch-Tiegels. Das Arbeiten in kalter Ammoniaklösung schadet dem Asbest am allerwenigsten, was sich bei heißen starken Säuren bzw. Kali oder Natron nicht bedingungslos behaupten läßt (s. die Fußnote 2 S. 157 bei der Trennung von Arsen und Blei).

Analysen.

I. 0,2722 g reines K_2HPO_4, von 0,3365 g (zu Arsensäure oxydierter) arseniger Säure getrennt, gaben = 0,2212 g $Mg_2P_2O_7$ = 51,82 % P_2O_5 und 0,5272 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,3360 g As_2O_3.

II. 0,3866 g K_2HPO_4 und 0,2736 g As_2O_3 gaben = 0,3139 g $Mg_2P_2O_7$ = 51,77 % P_2O_5 und 0,4289 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,2733 g As_2O_3.

Das Destillat wurde vor der gewichtsanalytischen Bestimmung mit n/10 Kaliumbromatlösung titriert, wozu 55,25 ccm erforderlich waren, entsprechend 0,2735 g As_2O_3.

Die Kontrollbestimmung der Phosphorsäure im angewandten Präparat ergab für 0,3210 g Substanz 0,2608 g $Mg_2P_2O_7$ = 51,81 % P_2O_5.

Trennung der Arsensäure von der Vanadinsäure.

Auch die Trennung der Arsensäure von der Vanadinsäure gelingt quantitativ. Als Ausgangsmaterial diente ein reines Ammonium-Metavanadat. Die bei den Arsenabdestillationen einzuhaltenden Versuchsbedingungen sind keine anderen wie bei der Phosphorsäure und wie früher.

Zur Bestimmung der Vanadinsäure in der rückständigen Kolbenflüssigkeit wird diese eingedampft, das überschüssige Hydrazinsalz durch zweimaliges Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure zerstört und der letzte Rest derselben unter Zusatz von Schwefelsäure auf dem Wasserbade verjagt.

Der von Salpetersäure freie Abdampfrückstand wurde mit Wasser in eine Kochflasche gespült und auf etwa 400 ccm gebracht. In diese Lösung leitete man schweflige Säure bis zur vollständigen Reduktion der Vanadinsäure zu Vanadylsalz ein, worauf der Überschuß der schwefligen Säure durch einen Strom von Kohlensäure (in der Siedehitze) vollständig zu entfernen ist. Die so erhaltene blaue Lösung wird mit Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung titriert.

Analysen.

I. 0,2298 g Ammoniummetavanadat und 0,2474 g arsenige Säure erforderten bei der Vanadinsäuretitration 32,6 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 ccm = 0,00547 g V_2O_5) = 77,60% V_2O_5 (Theorie 77,79%) und gaben 0,3863 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,2462 g As_2O_3.

II. 0,1450 g Ammoniummetavanadat und 0,1237 g As_2O_3 erforderten bei der Vanadintitration 20,63 ccm Permanganatlösung = 77,83% V_2O_5 (Theorie 77,79%) und 25,05 ccm n/10 Kaliumbromatlösung = 0,1240 g As_2O_3.

Trennung der Arsensäure von der Molybdänsäure.

Es wurden zunächst nur zwei bloße Arsenabdestillationsversuche ausgeführt, um zu sehen, ob diese Trennung überhaupt möglich ist, welche aber ohne weiteres ein positives Resultat lieferten, denn es stimmten sowohl die Arsenmengen im Destillat genau mit der Theorie überein, als auch die Prüfungen des Destillationsrückstandes auf etwa noch vorhandene Arsenspuren negativ ausfielen. Beide Analysen hatten wir einer zweimaligen Destillation unterworfen.

Analysen.

I. 0,4208 g Magnesiumpyroarseniat und 0,4666 g Natriummolybdat zusammen gelöst, gaben unter Anwendung von Hydrazinsulfat als Reduktionsmittel 0,4202 g $Mg_2As_2O_7$ zurück.

II. 0,3050 g (zu Arsensäure oxydierte) As_2O_3 und 0,3464 g Natriummolybdat gaben unter Verwendung von Hydrazinchlorid als Reduktionskörper 0,4776 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,3044 g As_2O_3.

Zur Bestimmung des im Destillationsrückstand zurückgebliebenen Molybdäns unternahmen wir einen dritten Versuch unter Benutzung von krystallisiertem Ammoniummolybdat. Reine große Krystalle dieses Präparates wurden im Mörser zu kleinen Stücken zertrümmert, woraus nur die ganz klaren Spaltstücke zur Auswahl kamen. Um die zurückbleibende Molybdänsäure in der Form ihres Oxyds direkt zur Wägung bringen zu können, geschah die Destillation unter Anwendung von Hydrazinchlorid und Bromwasserstoffsäure. Den Destillationsrückstand dampften wir zur Trockne ein und zerstörten alles Hydrazinsalz wiederum mit Salpetersäure. Nach dem Verjagen der Salpetersäure nimmt man den Rückstand mit ein wenig Wasser und Ammoniak auf, und filtriert die erhaltene Lösung von Spuren zufälliger Verunreinigung ab. Das Filtrat kommt schließlich in einen geräumigen, gewogenen Porzellantiegel, wird eingedampft, bei 100° getrocknet, zunächst sehr vorsichtig über einer Mikroflamme und am Ende über einer kleinen Bunsenflamme zum konstanten Gewicht geglüht.

Analyse.

0,1503 g arsenige Säure (durch Salpetersäure oxydiert) und 0,5302 g molybdänsaures Ammonium gaben 0,4326 g MoO_3 = 81,59 % (Theorie 81,58 %) und erforderten bei der Titration der arsenigen Säure im Destillat 30,3 ccm n/10 Kaliumbromatlösung (1 ccm = 0,004956 g As_2O_3) = 0,1502 g As_2O_3.

Zur Kontrolle bestimmten wir auch den Molybdäntrioxydgehalt im angewandten Salz. 0,6036 g Ammoniummolybdat ergaben 0,4924 g MoO_3 = 81,58 %.

Trennung des Arsens von der Wolframsäure.

Diese Trennung wurde schon früher auf ähnlichem Wege in Angriff genommen, und zwar durch Friedheim und Michaelis[1]), welche dieselbe durch Destillation in einem Salzsäuregasstrome

[1]) A. a. O.

unter Reduktion mittels Methylalkohols versuchten, aber ohne Erfolg.

Sie fanden, daß die ersten Anteile Arsen rasch übergehen, daß es indessen nicht gelingt, auch die letzten Teile aus dem Gemisch zu entfernen. Es hinterblieben stets etwa 2% der angewandten Arsenmenge im Destillationsrückstand.

Zunächst mögen hier die Resultate über zwei Anfangsversuche folgen, die wir mit größeren (ca. 0,5 g) Arsenmengen unternahmen und welche sofort zeigten, daß die Wolframsäure das Arsen hartnäckiger zurückhält, als die früher von uns zu den Trennungen genommenen Metalle.

1. Versuch. 0,2814 g (mit Salpetersäure oxydierte) arsenige Säure und 0,2988 g Natriumwolframat wurden unter Zusatz von 3 g Hydrazinchlorid, 1 g Bromkalium und 100 ccm Salzsäure (1,19 D.) durch Destillation mit den folgenden Ergebnissen getrennt.

1. Destillation.

Das Destillat erforderte bei der Titration 96,7 ccm n/10 Kaliumbromatlösung = 0,4787 g oder 99,43% As_2O_3.

2. Destillation.

Das neue Destillat erforderte bei der Titration = 0,15 ccm Kaliumbromatlösung = 0,0007 g oder 0,15% As_2O_3.

Dieser Versuch zeigt, daß auch bei einer zweimaligen Destillation immerhin noch 0,4% As_2O_3 rückständig geblieben waren.

2. Versuch. 0,4744 g (zu Arsensäure oxydierte) arsenige Säure wurden mit 0,4001 g Natriumwolframat zu einer Lösung vereinigt und wieder unter Verwendung von 3 g Hydrazinchlorid, 1 g Bromkalium und 100 ccm Salzsäure (1,19 D.) durch Destillation geschieden.

1. Destillation.

Die Titrierung der arsenigen Säure im Destillat erforderte 95,0 ccm Kaliumbromatlösung, woraus sich das übergegangene Arsen zu 0,4703 g, d. i. 99,13% As_2O_3, berechnet.

2. Destillation.

Die von der ersten Destillation zurückgebliebene Flüssigkeit wurde mit 30 ccm Salzsäure einer zweiten Destillation unterworfen, wonach die Titration des Destillats 0,3 ccm Kaliumbromatlösung verlangte, was 0,0015 g As_2O_3 oder 0,30% der angewandten Menge entspricht.

3. Destillation.

Hierbei wurde dem Destillationsrückstand noch einmal etwas Kaliumbromid (ca. 0,25 g) hinzugefügt. Das Resultat fiel genau aus wie bei der zweiten Destillation, da sich der titrierte Arsengehalt zu 0,30% As_2O_3 ergab.

4. Destillation.

Das Destillat erwies sich nunmehr als arsenfrei.

In Summa lieferten sämtliche drei Destillationen 0,4732 g = 99,73 % As_2O_3, ein Resultat, welches als quantitativ betrachtet werden kann, da der Fehlbetrag von 1,8 mg = 0,27 % As_2O_3 als die Summe dieser Bestimmungen die normale Fehlergrenze kaum überschreitet.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei der Trennung der Arsensäure von Wolframsäure, wenn erstere in größeren Mengen vorliegt, eine Schwierigkeit in der Verflüchtigung der letzten kleinsten Mengen von Arsensäure eintritt.

Demgegenüber war jetzt das Verhalten einer 0,3 g nicht übersteigenden Arsenmenge noch festzustellen, welcher Betrag sich erfahrungsgemäß als die Grenze der durch eine Destillation destillierbaren Menge von arseniger Säure ergeben hatte.

Analyse.

0,3002 g As_2O_3 (zu Arsensäure oxydiert) wurden von 0,8663 g Natriumwolframat getrennt unter Verwendung derselben Mengen Hydrazinchlorid, Bromkalium und Salzsäure, wie bei den ersten Versuchen.

Die Titration der arsenigen Säure im Destillat erforderte 60,6 ccm Kaliumbromatlösung = 0,3000 g As_2O_3. Eine nach Zusatz von 30 ccm Salzsäure zum Rückstand vorgenommene zweite Destillation ergab ein arsenfreies Destillat.

Um das bei dem letzten Versuche gefundene Ergebnis zu kontrollieren, führten wir noch einen Versuch aus, zu dem wir einen größeren Betrag wolframsaures Salz nahmen und hier die Arsensäure gewichtsanalytisch bestimmten.

Analyse.

0,2590 g (zu Arsensäure oxydierte) arsenige Säure ergaben nach der Trennung von 0,4912 g Natriumwolframat = 0,4060 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,2587 g As_2O_3.

Es zeigte sich also aus allen Versuchen, daß bei kleineren Mengen Arsensäure bis zu 0,3 g die Trennung in normaler Weise verläuft, daß sie aber bei beträchtlich größeren Quanten eine dreimalige Destillation verlangt. Mit dazwischen liegenden Mengen haben wir keine Probe angestellt.

Unter Umständen kann man sich ja durch eine dritte Destillation rasch von der Arsenfreiheit des Destillats überzeugen.

Arsenbestimmung in Mineralien.

1. Fahlerz von Siegen (Westfalen).

Die Vorbereitung für die Analyse geschah in der Weise, daß das zunächst grob gepulverte Mineral durch Auslesen von der begleitenden Gesteinsmasse getrennt und dann nach feinem Pulvern im Achatmörser durch Salpetersalzsäure in bedeckter Porzellanschale zersetzt wurde. Die sich hierbei ausscheidende Schwefelmenge war so gering, daß wir von einem Zerstören derselben durch Brom oder Kaliumchlorat absehen konnten.

Die Lösung wurde zur Verjagung der Salpetersäure zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen und in den Destillationskolben gespült, worauf nach Zugabe von 3 g Hydrazinsulfat, 1 g Kaliumbromid und 50 g Salzsäure (1,19 D.) in der schon beschriebenen Weise die Trennung des Arsens durch doppelte Destillation erfolgte.

Die Bestimmung des Arsens geschah auf titrimetrischem Wege.

	1. Analyse	2. Analyse
Mineral gewogen	1,0003 g	0,9999 g
Das 1. Destillat erforderte . .	33,08 ccm	32,20 ccm $KBrO_3$ [1])
und das 2. Destillat . . .	= 0,10 „	0,00 „ ,
daher der Arsengehalt . .	= 12,44 %	12,45 % .

2. Mispickel.

Die Vorbereitungen geschahen wie bei dem Fahlerz.

	1. Analyse	2. Analyse
Mineral	0,4003 g	0,4001 g
Das 1. Destillat erforderte . .	46,14 ccm	46,26 ccm
und das 2. Destillat . . .	= 0,06 „	0,00 „ ,
daher der Arsengehalt . .	= 43,28 %	43,36 % .

Der Destillationsrückstand von der ersten Analyse wurde im Marshschen Apparat auf Arsen geprüft. Nach $^1/_4$stündigem Glühen des den Apparat durchstreifenden Wasserstoffs trat noch keine Spur von Arsenspiegel auf. Die Reinheit der zu dieser Probe benutzten Reagenzien war durch einen sogenannten blinden Versuch mit $^1/_2$stündiger Glühdauer erwiesen. Zur

[1]) Der Titer der Kaliumbromatlösung entsprach 0,004956 g As_2O_3 = 0,00375 g Arsen pro 1 ccm.

Kontrolle fügten wir am Ende einen Tropfen n/10 As_2O_3-Lösung dem Wasserstoffentwickler hinzu und fanden, daß schon nach $1^1/_2$ Minuten ein sichtbarer und nach 4 Minuten ein intensiver Arsenspiegel erschien.

Hierdurch war ein einwandfreier Beweis für die absolute Genauigkeit unserer Destillationsmethode erbracht.

3. Mimetit.

Die mechanische Vorbereitung geschah ebenfalls wie bei dem Fahlerz, die Zersetzung und Oxydation hingegen erfolgte zuerst durch Erwärmen mit Salpetersäure und zum Schluß erst bei gleichzeitiger Gegenwart von etwas Salzsäure.

	1. Analyse	2. Analyse
Mineral	0,4000 g	0,4002 g
Das 1. Destillat erforderte . .	11,6 ccm	11,6 ccm $KBrO_3$
und das 2. Destillat . . .	= 0,00 „	0,00 „ ,
also der Arsengehalt . .	= 10,88 %	10,87 % .

Der Destillationsrückstand von der ersten Analyse wurde wiederum im Marshschen Apparat geprüft, mit genau dem gleichen Resultat, wie bei dem Mineral 2.

4. Proustit von Freiberg.

Das mechanisch wie beim Fahlerz vorbereitete Mineral zersetzten wir mit konzentrierter Salpetersäure, fügten noch etwas Salzsäure hinzu, dampften zur Trockne ein und brachten dann mit Wasser und Salzsäure den gesamten Rückstand (sowohl den löslichen wie auch den Silberchloridniederschlag usw.) in den Destillationskolben. Die nach kurzem Kochen klar gewordene Lösung zeigte den bei der Arsen–Silbertrennung erwähnten Siedeverzug und das lästige Stoßen jedoch in viel geringerem Maße, so daß die Destillation ohne Anwendung von Platinschnitzeln zu Ende geführt werden konnte (s. w. o.).

Zur Arsenverflüchtigung destillierten wir bei jeder Analyse nur einmal ab.

	1. Analyse	2. Analyse
Mineral	0,4003 g	0,4000 g
Das Destillat erforderte . . .	15,3 ccm	15,1 ccm $KBrO_3$,
mithin der Arsengehalt . .	= 14,83 %	14,16 % .

Anhang.

Über den Einfluß der Salzsäurekonzentration bei der Verflüchtigung des Arsenchlorürs.

Es wurden zwei Versuche angestellt, und zwar unter Verwendung von Salzsäure von 1,19 und 1,25 D. In beiden Fällen kam die zu Arsensäure oxydierte arsenige Säure mit 25 ccm Wasser in den Destillierkolben, worauf die Destillation in der Weise erfolgte, daß die mit der nötigen Menge Wasser tarierte Vorlage auf der Wagschale ruhte, um nacheinander bestimmte Mengen des Destillats darin für eine Reihe von Arsenbestimmungen durch Titration auffangen zu können.

Wenn beispielsweise, bis annähernd auf $^1/_4$ g genau, 10 g Destillat zum Titrieren gelangen sollen, so belastet man die Wagschale (mit der Tara) nur mit 9 g Übergewicht und destilliert flott bis zum Niedersinken des Kolbens, von wo ab die Flamme klein gestellt und das noch fehlende Grammstück ergänzt wird, so daß jetzt auf den Tropfen genau bis zum Gleichgewicht hinzudestilliert werden kann.

1. Versuch.

0,4844 g As_2O_3 spülten wir zusammen mit 3 g Hydrazinsulfat und 1 g Kaliumbromid durch 25 ccm Wasser in den Destillierkolben und unterwarfen die Lösung nach Zugabe von 100 ccm Salzsäure von 1,19 Dichte der fraktionierten Destillation.

Gewicht der einzelnen Fraktionen		Verbraucht ccm n/10 $KBrO_3$	Gefunden As_2O_3	
			g	%
1.	10 g	73,8	0,3657	75,5
2.	10 „	14,0	0,0694	14,3
3.	25 „	7,5	0,0372	7,7
4.	25 „	1,5	0,0075	1,5
5.	25 „	0,4	0,0020	0,4
6.	15 „	0,0	—	—
Sa.	110 g	97,2	0,4818	99,4

Eine nach Zusatz von 30 ccm Salzsäure wiederholte Destillation ergab die Abwesenheit von Arsen in dem Rückstand der ersten Destillation. Der Verlust von 0,0026 g arseniger Säure, d. i. 0,6 % bei der erstmaligen Destillation, erklärt sich durch die Mannigfaltigkeit und Erschwerungen der Manipulationen, unter welchen der Versuch durchgeführt werden mußte. Außerdem wurde ohne Kühlung der Vorlage gearbeitet und das Ende des Abflußrohres konnte bei der nicht festen Lage der

Vorlage auch nicht immer in der Nähe des Niveaus der Vorlageflüssigkeit zu stehen kommen, was unter Umständen Verluste bedingen kann.

Es ergibt sich aus diesem Versuch, daß bei Anwendung von Salzsäure vom spez. Gew. 1,19:

1. die quantitative Verflüchtigung der Arsensäure sich gut durchführen läßt und

2. daß die Hauptmenge des Arsens mit den ersten Fraktionen übergeht.

2. Versuch.

In gleicher Weise wurde unter Verwendung von Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 verfahren, wobei wir für 0,4857 g (zu Arsensäure oxydierter) arseniger Säure folgende Resultate erhielten:

Gewicht der einzelnen Fraktionen		Verbrauchte ccm n/10 $KBrO_3$	Gefunden As_2O_3	
			g	%
1.	10 g	21,5	0,1066	21,94
2.	10 „	19,9	0,0986	20,31
3.	25 „	33,6	0,1665	34,28
4.	25 „	16,0	0,0793	16,33
5.	25 „	5,8	0,0287	5,92
6.	10 „	0,9	0,0045	0,92
Sa.	105 g	97,7	0,4842	99,70
2. Destillation				
	30 g	0,3	0,0015	0,31

Eine zweite Destillation ergab die Anwesenheit von 1,5 mg (s. o.) im Destillationsrückstand und eine neue Wiederholung die Abwesenheit des Arsens. Es hatte sich also trotz der großen vorliegenden Menge nur ganz wenig davon der einmaligen Abdestillation entzogen. Weiterhin ergibt sich aus der obigen Tabelle, daß die Verflüchtigung des Arsentrichlorids bei Anwendung von verdünnter Säure viel langsamer, aber stetiger erfolgt. So erklärt es sich, daß selbst unter ungünstigeren Arbeitsbedingungen keine Arsenverluste zu entstehen brauchen.

Das Resultat dieser Versuche führte zur ausschließlichen Anwendung von Salzsäure vom spez. Gew. 1,19, wobei die Sicherheit der quantitativen Überführung des Arsens eine größere ist.

Verluste sind ja hierbei nicht zu befürchten, denn bei regelmäßiger Kühlung wird das gesamte übergehende Arsenchlorür von der Vorlageflüssigkeit sicher absorbiert, und nur bei großen Mengen Arsen entzieht sich ein sehr geringer Teil

(etwa 1 mg) der Absorption (s. w. u.), so daß für derartige Fälle eine abgeschlossene, mit Péligotröhre verbundene Vorlage zu benutzen ist.

Ermittlung der größten, durch einmalige Destillation quantitativ überzutreibenden Menge von Arsenchlorür.

Zum Feststellen dieser, für die Anwendbarkeit der Methode praktisch wichtigen Daten wurden wechselnde Mengen reiner arseniger Säure durch Salpetersäure oxydiert und nach Verdampfen der überschüssigen Säure mit den Lösungen der davon zu trennenden Metalle bzw. Säuren zusammengebracht und der Destillation unterworfen. Als Zusatz fungierten immer 3 g Hydrazinsalz, 1 g Bromkalium, 100 ccm Salzsäure (1,19 D.) und 25 ccm Spülwasser. Die Destillation setzten wir bis auf einen im Destillationskolben verbleibenden Rückstand von 25—30 ccm fort, was sich bei Anwendung von Rundkolben ohne Schwierigkeiten erreichen läßt. Wir arbeiteten stets bei Wasserkühlung der Vorlage und unter Nachschalten einer Péligotröhre. Die Vorlage war mit 300 ccm Wasser beschickt und das Ende des Abflußrohres befand sich etwa 2—3 cm über dem Niveau der Vorlageflüssigkeit. Nach beendigter Destillation verdünnten wir auf ca. 600 ccm, versetzten mit 2 Tropfen Methylorangelösung und titrierten unter größtmöglichster Sorgfalt. Nach erreichter Entfärbung der Lösung erfolgte mit einem Tropfen n/10 Hydrazinsulfatlösung die Prüfung auf einen etwaigen Überschuß an freiem Halogen.

1. Versuch. 0,1014 g oxydierte arsenige Säure und 0,4513 g Kupfersulfat wurden in der oben beschriebenen Weise voneinander getrennt. Titrierresultat = 20,45 ccm n/10 Kaliumbromatlösung (1 ccm = 0,004956 g As_2O_3) = 0,1013 g As_2O_3.

In der Péligotröhre fand sich kein Arsen vor. Eine wiederholte Destillation lieferte den Beweis, daß kein Arsen im Destillationsrückstand mehr vorhanden war.

2. Versuch. Die Trennung von 0,1998 g oxydierter arseniger Säure von 0,4004 g Natriummolybdat ergab als Titrierresultat = 40,3 ccm n/10 Kaliumbromatlösung = 0,1997 g As_2O_3.

Der Inhalt der Péligotröhre und der Destillationsrückstand erwiesen sich als frei von Arsen.

3. Versuch. Die Trennung von 0,3003 g oxydierter arseniger Säure von 0,3003 g Natriumwolframat ergaben beim Titrieren des überdestillierten Arsens = 60,63 ccm n/10 Kaliumbromatlösung = 0,3005 g As_2O_3.

Der Inhalt der Péligotröhre und der Destillationsrückstand erwiesen sich wiederum arsenfrei. Die Destillation war mit 3 g Hydrazinchlorid an Stelle des Sulfats ausgeführt worden.

4. Versuch. Die Trennung von 0,4004 g oxydierter arseniger Säure von 0,4034 g Bleinitrat ergab = 80,60 ccm n/10 Kaliumbromatlösung = 0,3995 g As_2O_3.

Der Inhalt der Péligotröhre erwies sich als arsenfrei. Im Destillationsrückstand wurde bei einer unter Zusatz von 30 ccm Salzsäure (1,19) wiederholten Destillation 0,0007 g As_2O_3 (0,15 ccm n/10 Kaliumbromatlösung entsprechend) gefunden, also 0,18% der Gesamtmenge.

Die Rückstandsflüssigkeit von der zweiten Destillation enthielt kein Arsen mehr.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß die Trennung der Arsensäure bei Mengen, die (auf As_2O_3 umgerechnet) 0,3 g nicht übersteigen, durch eine einmalige Destillation gelingt und daß bei größeren Mengen eine Wiederholung der Destillation notwendig ist.

Um den Gang der Destillation bei noch höheren Mengen arseniger Säure zu verfolgen, wurden unter sonst gleichbleibenden Bedingungen 0,5991 g (zu Arsensäure oxydierte) arsenige Säure von 0,2486 g Quecksilberchlorid getrennt. Der Inhalt der Péligotröhre entsprach hier 0,15 ccm n/10 Kaliumbromatlösung = 0,0007 g As_2O_3. Die zweite Destillation erforderte 0,1 ccm der Kaliumbromatlösung = 0,0005 g As_2O_3. Schließlich schied sich im ersten Destillat feste arsenige Säure aus, deren Menge einige Milligramm betrug. Infolge dieser Tatsache bestimmten wir am Ende den Arsengehalt des ersten Destillats zusammen mit dem der Péligotröhre und dem der zweiten Destillation auf gewichtsanalytischem Wege zu 0,9414 g $Mg_2As_2O_7$ = 0,5999 g As_2O_3.

Nachtrag;

von

P. Jannasch.

In den Berichten der D. Chem. Ges. 43, 2262 (1910) beschwert sich M. Rohmer, daß wir den von ihm zur schnelleren Bildung des Arsenchlorürs aus dem Pentachlorid schon früher gemachten Kaliumbromidzusatz in unserer „vorläufigen" Mitteilung (ebendaselbst 1218) unerwähnt gelassen haben. Ganz

abgesehen davon, daß ich die nötigen Literaturangaben immer erst auf meine ausführlichen Abhandlungen zu verschieben pflege und daß ferner Seidel in seiner Inaugural-Dissertation, erschienen 1910 in Heidelberg, schon vor Rohmers Mitteilung dessen Arbeit richtig zitiert hatte, so lag für mich in unserer ersten Publikation auch gar keine Veranlassung zum Nachschlagen der Literatur vor, da erstens das eigentlich Neue unserer Methode einzig und allein in der Verwendung von Hydrazinsalzen zur Reduktion des pentavalenten Arsens beruhte und außerdem der eine von uns zuerst das Jod als Kontaktsubstanz zur Reaktionsbeschleunigung benutzt hat[1]), so daß die späteren zahlreichen Zusätze von Jodsalzen, Bromsalzen, Bromwasserstoffsäure usf. für die verschiedensten chemischen Zwecke nur als Modifikationen der ursprünglichen Grundlage anzusehen sind. Selbstverständlich würde die Erwähnung von Rohmers wichtiger Beobachtung der rascheren Reduzierung des Arsenchlorids bei Kaliumbromidgegenwart in einer früheren Zeitschriftenpublikation der ausführlichen Abhandlung ebensowenig wie jetzt gefehlt haben. —

Neuerdings ist auch eine Arbeit über die Trennung des Arsens von Molybdän und Wolfram durch Verflüchtigung des ersteren als Arsenchlorür von Dieckmann und Hilpert erschienen[2]), denen aber unsere frühere Arbeit über den gleichen Gegenstand offenbar unbekannt geblieben ist.

Erst kürzlich hatte ich Gelegenheit, Arsenbestimmungen im Uranpecherz und Fahlerz nach unserer einfachen Destillationsmethode auszuführen und mich von dieser überaus schnellen und dabei äußerst genauen Arsenbestimmungsart in Mineralien zu überzeugen. Ich komme später noch ausführlicher hierauf zurück. —

Heidelberg, Universitätslaboratorium Oktober 1914.

---

[1]) Ber. 10, 1355 (1877); ferner Anleitung für das organisch-präparative Praktikum von Dr. Franz Wilh. Henle S. 24, im Jahre 1909 erschienen und Ber. 26, 1425 (1893).

[2]) Ber. 47, 2444 (1914).

Die Synthese des Glucometaoxycumarins und der Glucoprotocatechusäure;

von

F. Mauthner.

[Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.]

Aus verschiedenen Pflanzen hat man eine große Anzahl von Cumaringlucosiden isoliert, die bei der Hydrolyse in ein Oxycumarin und in einen Zucker zerfallen. Nach Eykman[1]) ist in der Rinde von *Skimmia japonica* ein Glucosid enthalten, welches bei der Spaltung in ein Oxycumarin und in einen rechtsdrehenden Zucker zerfällt. Äsculin[2]) kommt in der Rinde der Roßkastanie vor und ist ein Glucosid des Äsculetins. Ein isomeres Glucosid ist das Daphnin[3]), welches sich vom Daphnetin ableitet, in der Rinde und in den Blüten von *Daphne Mezerum* vorkommt. Desgleichen sind auch Methylderivate obiger Oxycumarine wie Scopolin[4]) und Fraxin[5]) aufgefunden worden. Die große Verbreitung dieser Glucoside veranlaßte mich, anschließend an meine früheren Untersuchungen über synthetische Glucoside[6]), die Synthese eines Cumaringlucosids durchzuführen. Zu diesem Zwecke wählte ich als Ausgangskörper das Metaoxycumarin, das nach dem Pechmannschen Verfahren aus Resorcin und Äpfelsäure darstellbar ist. Dieses Metaoxycumarin wurde in einer wäßrig-acetonischen Lösung bei Gegenwart von Natronlauge mit β-Acetobromglucose kondensiert und lieferte das Tetraacetylglucometaoxycumarin. Schüttelt man dieses Tetraacetylderivat längere Zeit mit einer Baryumhydroxydlösung, so wird es zum Glucometaoxycumarin verseift. Dieses synthetische Cumaringlucosid zeigt in seinen Eigenschaften sehr große Übereinstimmung mit dem natürlichen Glucosid Skimmin, von welchem es sich, nach seiner Konstitution, durch die An-

[1]) Rec. trav. chim. 1884, S. 204.

[2]) Rochleder, dies. Journ. [2] 87, 1, 101, 415 (1913).

[3]) Rochleder, dies. Journ. [2] 90, 442 (1914).

[4]) Arch. Pharm. 226 (1888). [5]) Arch. Pharm. Chem. 34, 354.

[6]) Dies. Journ. [2] 82, 271 (1910); 83, 556 (1911); 85, 564 (1912); 88, 764 (1913).

wesenheit eines isomeren Zuckers an der Stelle der Glucose unterscheidet. Ich halte es nicht für überflüssig, zu bemerken, daß dieses künstliche Glucosid das erste synthetisch gewonnene Cumaringlucosid ist.

Anknüpfend an früher synthetisch gewonnene Glucosidsäuren[1]), gelang es mir auch, neuerdings einen neuen Vertreter der Glucoside der Phenolcarbonsäuren, nämlich die Glucoprotocatechusäure, zu gewinnen. Das zu dieser Synthese bebenützte[2]) Verfahren habe ich bei der Darstellung der Glucosyringasäure zuerst angegeben. Zur Ausführung dieser Synthese ging ich von dem Protocatechusäuremethylester aus und kondensierte diesen in wäßrig-acetonischer Lösung bei Gegenwart von Natronlauge mit Acetobromglucose zum Tetraacetylglucoprotocatechusäuremethylester. Zur Verseifung genügt es, längere Zeit das Acetylprodukt mit einer verdünnten Baryumhydroxydlösung stehen zu lassen, wobei, ähnlich wie in früheren Fällen, nicht nur die Acetylgruppen, sondern auch die an der Carboxylgruppe haftende Methylgruppe verseift wird. Was die Konstitution der Verbindung betrifft, so steht der Glucoserest wahrscheinlich in Parastellung zur Carboxylgruppe, denn die Verbindung gibt mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung. Isovanillinsäure gibt mit Eisenchlorid ebenfalls eine gelbe Farbenreaktion, während Vanillinsäure keine Farbenreaktion gibt. Mit Sicherheit wird diese Frage durch Behandeln der Glucosidsäure mit Diazomethan und nachfolgender Spaltung zu beantworten sein. Die Eigenschaften dieser synthetischen Glucoprotocatechusäure beanspruchen Interesse wegen des natürlichen Vorkommens von Verbindungen der Glucose mit den Phenolcarbonsäuren.

Experimenteller Teil.

Das zu nachfolgenden Versuchen nötige Metaoxycumarin wurde aus Resorcin und Äpfelsäure nach dem Verfahren von Pechmann gewonnen. Nach der früher angewandten Arbeitsweise gelingt die Kondensation des Metaoxycumarins mit Acetobromglucose nicht, da hierbei ein Natriumsalz des Oxycumarins sich ausscheidet. Durch zweckmäßige Abänderung der Versuchsbedingungen nach der nachfolgenden Arbeitsweise gelingt

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.

es, die Kondensation mit guter Ausbeute zu bewerkstelligen. 3 g Metaoxycumarin werden in einer erkalteten Lösung von 0,7 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser gelöst. Man fügt dann 7,5 g Acetobromglucose in 10 ccm Aceton gelöst hinzu, wobei man durch Abkühlung jede Temperaturerhöhung vermeidet. Die Lösung wird 5 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Tritt währenddessen eine Trübung der Flüssigkeit ein, so fügt man einige ccm Aceton hinzu, bis die Lösung wieder homogen wird. Nachher wird das Aceton aus der Mischung im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur größtenteils abgesaugt, wobei schon eine reichliche Krystallausscheidung des Kondensationsproduktes erfolgt. Dann wird mit 300 ccm Wasser verdünnt, die ausgeschiedenen Krystalle an der Nutsche abgesaugt und mit kaltem Wasser gründlich ausgewaschen. Die Krystalle wurden auf dem Tonteller getrocknet und dann aus heißem Methylalkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Ausbeute: 60%.

0,1302 g gaben 0,2670 g CO_2 und 0,0578 g H_2O.

Berechnet für $C_{32}H_{44}O_{12}$:		Gefunden:
C	56,09	55,91 %
H	4,87	4,93 „ .

Das Tetraacetylglucometaoxycumarin krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 177°—178° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Aceton, in heißem Alkohol und Benzol. In Äther ist die Verbindung in der Wärme schwer löslich. Ligroin löst sie nur schwer in der Kälte, leichter in der Wärme. In Petroläther ist dieselbe in der Wärme schwer löslich.

Glucometaoxycumarin.

Die Verseifung des vorher beschriebenen Acetylproduktes erfolgt durch längeres Schütteln mit verdünnter Barytlauge. Aus der eingetrockneten Reaktionsflüssigkeit wird das Glucosid durch Extraktion mittels Alkohol isoliert.

3 g fein gepulvertes Tetraacetylprodukt wurden mit 200 ccm einer 6 prozent. Barytlauge 16 Stunden lang geschüttelt. Zur Fällung des überschüssigen Baryts wird die Lösung mit Kohlensäure gesättigt, das ausfallende Baryumcarbonat abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat wird im Vakuum bei 10 mm Druck und 45° nicht übersteigender Temperatur

eingeengt. Die fast ganz eingedampfte Flüssigkeit wird im Vakuumexsiccator vollständig getrocknet, gut verrieben und mit absolutem Alkohol dreimal extrahiert. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 70%.

0,1220 g gaben 0,2479 g CO_2 und 0,0534 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_8$:		Gefunden:
C	55,55	55,38 %
H	4,93	4,86 „ .

Das Glucosid krystallisiert in farblosen Nadeln, die, im Vakuum getrocknet, unter vorherigem Sintern um 210°, bei 219°—220° schmelzen. Die Verbindung besitzt einen bitteren Geschmack. Sie ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer, dagegen in der Wärme leicht löslich. In heißem Aceton ist das Glucosid sehr schwer löslich und in heißem Äther ist es fast unlöslich. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Benzol, leicht dagegen in warmem. Läßt man den Körper mit 10 prozent. Natronlauge in der Kälte stehen, so geht er bald in Lösung.

Tetraacetylglucoprotocatechusäuremethylester.

Der zu nachfolgenden Versuchen nötige Protocatechusäuremethylester wurde aus Protocatechusäure durch Veresterung mit Methylalkohol und Salzsäuregas gewonnen und durch Krystallisation aus Benzol gereinigt.

Die Kondensation wurde wie folgt ausgeführt: 3 g Protocatechusäuremethylester, 8 g Acetobromglucose wurden in 20 ccm Aceton gelöst und unter guter Kühlung, so daß die Temperatur 16° nicht übersteige, mit einer Lösung von 0,7 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser versetzt. Nach einer halben Stunde fügt man nochmals 20 ccm Aceton und 5 ccm Wasser hinzu und läßt das Reaktionsgemisch 5 Stunden lang stehen. Dann wird der größte Teil des Acetons im Vakuum in der Kälte abgesaugt, das zurückbleibende Öl öfter mit kaltem Wasser durch Dekantation gründlich ausgewaschen. Das letzte Waschwasser wird abgegossen, das zurückbleibende Öl in wenig warmem Methylalkohol gelöst, mit Tierkohle entfärbt und in der Wärme so lange Wasser hinzugefügt, bis eine Trübung eintritt. Gibt man jetzt in die Flüssigkeit einige vorher gezüchtete Krystalle hinein, so erfolgt beim Erkalten Krystallisation. Die Krystalle

werden nochmals aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Ausbeute: 1,5 g.

0,1406 g gaben 0,2719 g CO_2 und 0,0653 g H_2O.

Berechnet für $C_{22}H_{27}O_{12}$:		Gefunden:
C	52,90	52,73 %
H	5,41	5,16 „ .

Der Tetraacetylglucoprotocatechusäuremethylester krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 167°—168° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol. In Äther ist der Körper in der Wärme leicht löslich.

Glucoprotocatechusäure.

Die Verseifung des vorher beschriebenen Acetylderivates erfolgt durch längeres Stehenlassen mit verdünnter Barytlauge. Zur Zerlegung des hierbei entstehenden Barytsalzes der Glucosidsäure wird es genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und das freie Glucosid durch Extraktion mit Alkohol isoliert.

3 g Acetylprodukt wurden in einem Thermostaten mit einer Lösung von 10 g Baryumhydroxyd in 105 ccm Wasser 23 Stunden lang bei 37,5° stehen gelassen. Dann wurde mit Wasser verdünnt und zur Fällung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure gefällt. Das ausgeschiedene Baryumcarbonat wurde abfiltriert und mit Wasser gut ausgewaschen. Man engt das Filtrat im Vakuum bei 40° ein nnd neutralisiert genau in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure. Das ausfallende Baryumsulfat wird durch eine Pukallsche Zelle von der Lösung abfiltriert. Man dampft die Lösung im Vakuum bei niedriger Temperatur vollständig ein und trocknet den Rückstand im Vakuumexsiccator. Die gepulverte Masse wird mit Essigester dreimal extrahiert und die Lösung im Vakuum eingeengt. Zur weiteren Reinigung wird der Körper aus Essigsäureäthylester umkrystallisiert.

0,1433 g gaban 0,2583 g CO_2 und 0,0671 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{16}O_9$:		Gefunden:
C	49,36	49,15 %
H	5,06	5,20 „ .

Zur optischen Untersuchung wurde eine wäßrige Lösung des Glucosids verwendet. Angewandt = 0,1742 g Substanz. Gesamtgewicht der Lösung = 11,1738 g. Die Dichte der Lösung war $d^{17} = 1{,}0051$. Im 1 dm-Rohre zeigte die Lösung im *D*-Licht bei 17° eine Drehung von $\alpha = -1{,}19°$. Hiernach ist:

$$[\alpha]_D^{17} = -75{,}94°.$$

Die Glucoprotocatechusäure krystallisiert in farblosen Nadeln. Die im Vakuum getrocknete Substanz erweicht um 70° und schmilzt dann bei 81°—82°. Der Körper ist sehr hygroskopisch. In Wasser und Alkohol ist die Verbindung leicht löslich, in Benzol und Äther fast unlöslich. Mit Eisenchlorid gibt die Glucosidsäure eine gelbe Färbung. Neutrales Bleiacetat gibt keine Fällung und basisches Bleiacetat erzeugt eine weiße Trübung. Die Substanz besitzt einen sauren Geschmack und gibt mit frisch dargestellter Gelatinelösung keine Fällung. Beim vorsichtigen Erhitzen der alkalischen Lösung reduziert sie Fehlingsche Lösung nicht. Durch verdünnte Säuren wird sie leicht hydrolisiert.

Budapest, den 24. Oktober 1914.

Die Synthese der Depside der Gentisinsäure;

von

F. Mauthner.

[Mitteilung aus dem II. chemischen Institut der Universität Budapest.]

Anschließend an meine früheren Untersuchungen[1]) über die Depside der Gallussäure, Protocatechusäure, Vanillinsäure, Paraoxybenzoesäure und Pyrogallolcarbonsäure schien auch von Interesse zu sein, die Depside der Gentisinsäure synthetisch zu gewinnen. Zu diesem Zwecke wurde das schon früher von mir dargestellte Chlorid[2]) der Dimethylgentisinsäure als Ausgangskörper benützt und mit Hilfe dessen aus den wichtigsten Phenolcarbonsäuren deren Depside nach den früher eingeschlagenen Verfahren gewonnen. Während die Kondensation des Dimethylgentisinsäurechlorids mit Paraoxybenzoesäure, Metaoxybenzoesäure, Vanillinsäure und der Syringasäure in wäßriger, alkalischer Lösung erfolgt, wurde die Kondensation der Depside der Monomethylgentisinsäure und der 2,3-Oxynaphtoesäure in einem indifferenten Lösungsmittel durch eine tertiäre Base bewerkstelligt. Aus der 3,6-Dimethoxybenzoyl-paraoxybenzoe-

[1]) Dies. Journ. [2] 84, 140 (1911); 85, 308 (1912); 89, 302 (1914).
[2]) Ber. 42, 193 (1909).

säure wurde durch Phosphorpentachlorid das entsprechende Chlorid gewonnen und dieses mit Glucose zur Penta(3,6-Dimethoxybenzoyl-paraoxybenzoyl)glucose kondensiert. Das so erhaltene Produkt ist amorph und zeigte sich in Acetylentetrachloridlösung rechtsdrehend $[\alpha]_D^{19} = +24{,}09^0$. Bei dem großen Interesse, welches neuerdings die esterartigen Kondensationsprodukte der Phenolcarbonsäuren mit der Glucose erlangt haben, ist die synthetische Gewinnung von neuen Vertretern dieser Körperklasse wünschenswert zur Erkennung ihrer Eigenschaften und zum Vergleich mit ähnlichen Naturstoffen.

Experimenteller Teil.

3,6-Dimethoxy-benzamid.

Die zur Gewinnung nachfolgender Verbindungen nötige Dimethylgentisinsäure ist zuerst von Tiemann und Müller[1]) durch Oxydation des Dimethylgentisinaldehyds gewonnen. Später haben Graebe und Martz[2]) ein bequemeres Verfahren, nämlich die Alkylierung der Säure mit Dimethylsulfat angewendet. Zur Gewinnung größerer Mengen dieser Äthersäure habe ich eine ähnliche Arbeitsweise, wie bei der Pyrogallolcarbonsäure[3]) früher beschrieben, ausgearbeitet:

In einem Jenaer Literkolben werden 50 g Gentisinsäure in einer Lösung von 60 g Natriumhydroxyd und 300 ccm Wassser gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt und unter äußerer Kühlung mit 50 ccm Dimethylsulfat geschüttelt. Man schüttelt das Reaktionsgemisch 15 Minuten lang unter öfterem Lüften des Korkes. Dann fügt man nochmals 50 ccm Dimethylsulfat hinzu und schüttelt wie oben 5 Minuten lang. Zur Vervollständigung der Reaktion wird das Gemisch 2 Stunden lang am Rückflußkühler erwärmt, dann 10 g festes Natriumhydroxyd hinzugegeben und nochmals 2 Stunden lang erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsflüssigkeit in verdünnte Salzsäure gegossen, die ausfallende Säure abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen. Die so gewonnene Säure wird in einem Gemisch von 36 g Natriumhydroxyd und 250 ccm Wasser

---

[1]) Ber. 14, 1993 (1881). [2]) Ann. Chem. 340, 219.
[3]) A. a. O.

gelöst und genau wie oben angegeben weiter verarbeitet. Die durch Säure ausgefällte Krystallmasse wird mit aus 50 g Calciumoxyd und 500 ccm Wasser bereiteter Kalkmilch eine Stunde lang am Wasserbade unter öfterem Umrühren erwärmt. Nach dem Erkalten wird filtriert und aus dem Filtrate durch Säure die Dimethylgentisinsäure gefällt. Diese wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf dem Tonteller getrocknet. Ausbeute: 28,3 g.

Die Umwandlung dieser Säure ins Chlorid[1]) habe ich früher schon beschrieben. Aus 30,3 g Säure wurden nach zweimaligem Destillieren im Vakuum als mittlere Fraktion 28,4 g Chlorid erhalten, welches bei 15 mm Druck bei 162° überging. Dieses Chlorid erstarrte schon beim ersten Destillieren zu einer weißen Krystallmasse, während ich früher das Chlorid nur in Form eines Öles erhalten habe. Ich führte meine damaligen Versuche während eines äußerst heißen Sommers aus, und trotzdem ich durch eine Kältemischung die Substanz zum Erstarren zu bringen suchte, blieb sie dennoch flüssig. Das jetzt fest erhaltene Chlorid wurde aus Petroläther rasch umkrystallisiert und schmolz bei 53°—54°. Dieser Schmelzpunkt kann nur als annähernd richtig betrachtet werden, da sich das Chlorid an der Luft verändert. Zur näheren Charakterisierung des Chlorids wurde noch das Amid und das Anilid dargestellt.

0,8 g Säurechlorid wurde mit überschüssigem konzentrierten Ammoniak übergossen und eine halbe Stunde lang stehen gelassen. Die Substanz wurde abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und am Wasserbade getrocknet. Aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert, bildet sie farblose Blättchen, die bei 141°—142° schmelzen. Ausbeute: 0,5 g.

0,1386 g gaben 0,3024 g CO_2 und 0,0768 g H_2O.
0,0999 g gaben 6,6 ccm N bei 20° und 757 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_3N$:		Gefunden:
C	59,68	59,51 %
H	6,12	6,20 „
N	7,74	7,67 „ .

Das Amid ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Ligroin und warmem Äther, in Petroläther ist es schwer löslich.

[1]) Ber. 42, 193 (1909).

3,6-Dimethoxy-benzanilid.

2 g Säurechlorid wurden in 20 ccm Äther gelöst und mit einer ätherischen (20 ccm) Lösung von 1 g Anilin versetzt, wobei das Anilid ausfällt. Nach 2stündigem Stehen ist der Äther verflüchtigt, die zurückbleibende Masse wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf dem Tonteller getrocknet. Aus Ligroin umkrystallisiert, bildet das Anilid farblose Nadeln, die bei 98°—99° schmelzen. Ausbeute: 1,8 g.

0,1328 g gaben 0,3402 g CO_2 und 0,0728 g H_2O.
0,1164 g gaben 5,4 ccm N bei 19° und 752 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_3N$:		Gefunden:
C	70,00	69,87 %
H	5,88	6,10 „
N	5,45	5,37 „ .

Das Amid löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol, Ligroin und warmem Äther; in Petroläther ist es schwer löslich.

3,6-Dimethoxy-benzoyl-paraoxybenzoesäure.

2,2 g Paraoxybenzoesäure werden in einem Gemisch von 1,8 g Natriumhydroxyd und 20 ccm Wasser gelöst, 10 ccm Aceton hinzugefügt und die Lösung auf −10° abgekühlt. Eine Lösung von 3,5 g Säurechlorid in 20 ccm Aceton wird im Laufe von 5 Minuten unter kräftigem Schütteln und Kühlung langsam hinzugefügt. Nach 15 Minuten langem Stehen wird die Lösung in ein Gemisch von 10 ccm konz. Salzsäure und 250 ccm Wasser gegossen, wobei das Depsid ausfällt. Man läßt die Flüssigkeit eine halbe Stunde lang in Eiswasser stehen, filtriert, wäscht mit Wasser gut aus und trocknet auf dem Tonteller. Ausbeute: 3,5 g. Das Rohprodukt wird in 100 ccm Natriumcarbonatlösung gelöst, filtriert und durch Säure wieder gefällt. Nach kurzem Stehen wird die Substanz abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Aceton umkrystallisiert.

0,1387 g gaben 0,3692 g CO_2 und 0,0681 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_5$:		Gefunden:
C	63,53	63,45 %
H	4,70	4,80 „ .

Das Depsid bildet farblose Nadeln, die bei 161°—162° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aceton,

Benzol und in warmem Äther. In Ligroin und Petroläther ist sie unlöslich.

3,6-Dimethoxy-benzoylparaoxybenzoesäuremethylester.

2,9 g Paraoxybenzoesäuremethylester wurden in einer Lösung von 1 g Natriumhydroxyd und 20 ccm Wasser gelöst, 10 ccm Aceton hinzugefügt und auf -10^0 abgekühlt. Eine Lösung von 3,5 g Säurechlorid in 20 ccm Aceton wird im Laufe von 5 Minuten unter fortwährendem Schütteln und Kühlung hinzugefügt. Nach 15 Minuten langem Stehen wird das Reaktionsgemisch in 300 ccm Wasser gegossen, wobei sich der Ester ausscheidet. Zur Flüssigkeit fügt man einige Tropfen verdünnte Kalilauge und läßt sie 1—2 Stunden lang in Eiswasser stehen. Der Ester wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und auf dem Tonteller getrocknet. Ausbeute: 3,9 g. Das Rohprodukt wird aus verdünntem Methylalkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert. Die Substanz krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 72°—73° schmelzen.

0,1424 g gaben 0,3375 g CO_2 und 0,0641 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_6$:		Gefunden:
C	64,53	64,63 %
H	5,10	5,04 „ .

Der Ester löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Äther, Benzol und Ligroin, in Petroläther ist er schwer löslich.

3,6-Dimethoxybenzoyl-vanillinsäure.

Zur Ausführung der Kondensation wurden 2,9-Vanillinsäure in einem Gemisch von 1,8 g Natriumhydroxyd, 20 ccm Wasser und 5 ccm Aceton gelöst. Die Lösung wurde auf -10^0 abgekühlt und im Laufe von 5 Minuten wird eine Lösung von 3,5 g Säurechlorid in 20 ccm Aceton unter kräftigem Schütteln hinzugefügt. Nach $^1/_4$ stündigem Stehen wurde die Lösung in ein Gemisch von 10 ccm konz. Salzsäure und 250 ccm Wasser gegossen, wobei das Depsid sich ausscheidet. Die Flüssigkeit wird eine Stunde lang in Eiswasser stehen gelassen, filtriert, mit Wasser gut ausgewaschen und auf dem Tonteller getrocknet. Das rohe Depsid wird in einer Lösung von 10 g Natriumcarbonat und 100 ccm Wasser gelöst, filtriert und das Filtrat vorsichtig mit Salzsäure angesäuert. Ausbeute: 3,8 g.

0,1274 g gaben 0,2864 g CO_2 und 0,0541 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_7$:		Gefunden:
C	61,42	61,31 %
H	4,86	4,75 „ .

Aus verdünntem Aceton umkrystallisiert, bildet das Depsid farblose Nadeln, die bei 176°—177° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, gar nicht in Petroläther.

3,6-Dimethoxybenzoyl-vanillinsäuremethylester.

Man löst 3,2 g Vanillinsäuremethylester in einer Lösung von 1,1 g Natriumhydroxyd, 20 ccm Wasser und 5 ccm Aceton. Die Lösung wird auf —10° abgekühlt und 3,5 g Säurechlorid, in 20 ccm Aceton gelöst, im Laufe von 5 Minuten hinzugefügt. Nach $^1/_4$ stündigem Stehen gießt man das Reaktionsgemisch in 300 ccm Wasser, wobei der Ester sich ausscheidet. Man fügt einige Tropfen verdünnte Natronlauge hinzu und läßt 2 Stunden lang in Eiswasser stehen. Nachher wird das Gemisch filtriert, mit Wasser gut ausgewaschen und auf dem Tonteller getrocknet. Ausbeute: 3,5 g. Das Rohprodukt wird aus verdünntem Methylalkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert.

0,1284 g gaben 0,2931 g CO_2 und 0,0610 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{18}O_7$:		Gefunden:
C	62,40	62,26 %
H	5,24	5,32 „ .

Der Ester krystallisiert in farblosen Nadeln, die bei 113° bis 114° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol und Ligroin. Äther löst die Verbindung nur schwer. In warmem Petroläther ist die Substanz löslich.

3,6-Dimethoxybenzoyl-metaoxybenzoesäure.

Zur Ausführung der Kondensation wurde 1 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser gelöst, dann 2,6 g Metaoxybenzoesäure und schließlich 10 ccm Aceton hinzugefügt. Die Lösung wurde auf —10° abgekühlt, und im Laufe von 5 Minuten wird eine Lösung von 3,5 g Säurechlorid in 20 ccm Aceton unter kräftigem Schütteln hinzugefügt. Nach 15 Minuten langem Stehen wurde die Lösung in ein Gemisch von 10 ccm konz. Salzsäure und 250 ccm Wasser gegossen. Man läßt eine halbe Stunde lang

in Eiswasser stehen, filtriert, wäscht mit Wasser und trocknet auf dem Tonteller. Ausbeute: 3 g. Das Rohprodukt wird in 100 ccm 10 prozent. Natriumcarbonatlösung gelöst, filtriert und mit verdünnter Salzsäure wieder gefällt. Das Depsid wird aus verdünntem Aceton umkrystallisiert, wobei es in farblosen, bei 140°—141° schmelzenden Nadeln ausfällt.

0,1453 g gaben 0,3379 g CO_2 und 0,0623 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{14}O_6$:		Gefunden:
C	63,53	63,43 %
H	4,70	4,79 „ .

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Ligroin und Benzol, in Petroläther fast unlöslich.

3,6-Dimethoxybenzoyl-metaoxybenzoesäuremethylester.

Die Kondensation wurde wie folgt ausgeführt: 1 g Natriumhydroxyd wurde in 20 ccm Wasser gelöst, dann 2,6 g Metaoxybenzoesäuremethylester und schließlich 10 ccm Aceton hinzugefügt. Zu der auf −10° abgekühlten Lösung fügt man 3,5 g Säurechlorid, in Aceton (20 ccm) gelöst, im Laufe von 5 Minuten hinzu. Nach $^1/_4$ stündigem Stehen wird die Flüssigkeit in Eiswasser gegossen, wobei der Ester sich ausscheidet. Die Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen verdünnter Natronlauge versetzt und in Eiswasser gestellt. Nach einigem Stehen wird der Ester abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf dem Tonteller getrocknet. Ausbeute: 2 g. Aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, bildet der Ester farblose Nadeln, die bei 81°—82° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Aceton, in Petroläther schwer löslich.

0,1455 g gaben 0,3434 g CO_2 und 0,0678 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_6$:		Gefunden:
C	64,53	64,37 %
H	5,10	5,27 „ .

3,6-Dimethoxybenzoyl-2,3-oxynaphtoesäure.

3,3 g Oxynaphtoesäure wurden in 70 ccm Benzol und 22 g Dimethylanilin bis zur Lösung der Säure am Wasserbade erwärmt. Zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Lösung fügt man 3,5 g Säurechlorid, in 25 ccm Benzol gelöst, hinzu und läßt 3 Stunden lang stehen. Die Lösung wird dann mehreremal

mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und die Flüssigkeiten im Scheidetrichter getrennt. Dann schüttelt man nochmals mit Wasser durch. Es scheidet sich schon während des Durchschüttelns ein Teil des Kondensationsproduktes aus und der größte Teil beim Stehenlassen der Benzollösung. Zur weiteren Reinigung wird die Säure in einer Kaliumhydrocarbonatlösung aufgelöst, filtriert und mit Säure ausgefällt. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz aus verdünntem Aceton umkrystallisiert. Die beim Ausschütteln ausgeschiedene Menge wog nach der Reinigung 1,5 g und aus der Benzollösung wurden 1,6 g reines Produkt erhalten.

0,1527 g gaben 0,3810 g CO_2 und 0,0637 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_6$:		Gefunden:
C	68,16	68,05 %
H	4,58	4,66 „ .

Das Depsid krystallisiert in farblosen Nadeln, die unter vorherigem Zusammenschrumpfen bei 175° schließlich bei 185° bis 186° schmelzen. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Aceton. In Benzol ist sie schwer löslich, in Ligroin und Petroläther dagegen fast unlöslich. In Äther löst sich die Substanz nur sehr schwer.

3,6-Dimethoxybenzoyl-2,3-oxynaphtoesäuremethylester.

1,7 g des früher beschriebenen Kondensationsproduktes wurden fein gepulvert und mit aus 5 g Nitrosomethylurethan dargestellter ätherischer (50 ccm) Diazomethanlösung unter Kühlung mittels einer Kältemischung vorsichtig versetzt. Nachdem die anfangs stürmische Stickstoffentwicklung nachgelassen hat, entfernt man das Reaktionsgemisch aus der Kältemischung und läßt es einen Tag lang stehen. Der ungelöst gebliebene Ester wird abfiltriert und mit einer Kaliumhydrocarbonatlösung behandelt. Das Produkt wird auf dem Tonteller getrocknet, dann aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Ausbeute: 0,8 g.

0,1320 g gaben 0,3331 g CO_2 und 0,0604 g H_2O.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_6$:		Gefunden:
C	68,83	68,82 %
H	4,96	5,12 „ .

Der Ester bildet farblose Nadeln, die bei 150°—151°

schmelzen. Die Verbindung löst sich schwer in Alkohol und Aceton, leicht in Benzol, schwer dagegen in Äther. In Ligroin und Petroläther ist sie fast unlöslich.

3,6-Dimethoxybenzoyl-monomethylgentisinsäure.

Die zu nachfolgenden Versuchen nötige Monomethylgentisinsäure wurde aus Gentisinsäure nach Graebe und Martz[1]) gewonnen.

3 g Monomethylgentisinsäure wurden in 50 ccm Benzol und 20 g Dimethylanilin durch Erwärmen am Wasserbade in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur wird das Gemisch mit einer Benzollösung (25 ccm) von 3,5 g Säurechlorid versetzt und 3 Stunden lang stehen gelassen. Dann wird es zunächst mit verdünnter Schwefelsäure einige Male durchgeschüttelt und dann einmal mit Wasser. Das Kondensationsprodukt scheidet sich nach einigem Stehen aus der Benzolschicht aus. Es wird abfiltriert, mit verdünnter Kaliumbicarbonatlösung behandelt und auf dem Tonteller getrocknet. Ausbeute: 1,8 g.

0,1074 g gaben 0,2414 g CO_2 und 0,0463 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_7$:		Gefunden:
C	61,42	61,31 %
H	4,86	4,82 „ .

Das Depsid krystallisiert aus verdünntem Aceton in farblosen Nadeln, die bei 131°—132° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, in Ligroin und Petroläther fast unlöslich.

3,6-Dimethoxybenzoyl-syringasäure.

3,5 g Syringasäure wurden in einer Lösung von 1,4 g Natriumhydroxyd, 20 ccm Wasser und 10 ccm Aceton gelöst und auf −10° abgekühlt. Unter gutem Schütteln wird nach und nach eine Acetonlösung (20 ccm) von 3,5 g Säurechlorid hinzugefügt. Nach $^1/_4$ stündigem Stehen wird es in ein Gemisch von 10 ccm konz. Salzsäure und 100 ccm Wasser gegossen. Man läßt es eine halbe Stunde lang in Eiswasser stehen, filtriert und trocknet auf dem Tonteller. Zur weiteren Reinigung wird es in verdünnter Natriumbicarbonatlösung gelöst, filtriert,

[1]) A. a. O.

mit Säure wieder gefällt und aus verdünntem Aceton umkrystallisiert. Ausbeute: 3,8 g. Schmp. 173°—174°.

0,1689 g gaben 0,3684 g CO_2 und 0,0773 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{18}O_6$:		Gefunden:
C	59,64	59,49 %
H	5,01	5,12 „ .

Die Verbindung ist in Alkohol, Aceton und Benzol leicht, in Äther und Ligroin schwer, in Petroläther unlöslich.

Chlorid der 3,6-Dimethoxybenzoyl-paraoxybenzoesäure.

22 g 3,6-Dimethoxybenzoyl-paraoxybenzoesäure wurden fein gepulvert und in einem Fraktionierkolben mit 50 ccm wasserfreiem Chloroform übergossen und 16 g Phosphorpentachlorid hinzugefügt. Unter häufigem Schütteln läßt man das Reaktionsgemisch 20 Minuten lang stehen, wobei der größte Teil des Phosphorpentachlorids in Lösung geht. Zur Beendigung der Reaktion wird das Gemisch noch eine Viertelstunde lang in 70—80 gradiges Wasser gestellt. Dann wird im Vakuum zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, schließlich bei 80°—85° das Lösungsmittel und das Phosphoroxychlorid entfernt. Die zurückbleibende Masse wird mit warmem trockenen Tetrachlormethan aufgelöst, filtriert und mit Ligroin gefällt. Die ausfallenden Krystalle werden rasch abfiltriert und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet. Zur Analyse wurden sie nochmals umkrystallisiert und schmolzen so bei 107°—108°. Ausbeute: 22 g.

0,1626 g gaben 0,3571 g CO_2 und 0,0600 g H_2O.
0,2592 g gaben 0,1134 g AgCl.

Berechnet für $C_{16}H_{13}O_5Cl$:		Gefunden:
C	60,00	59,89 %
H	4,06	4,12 „
Cl	10,93	10,80 „ .

Das Chlorid ist sehr schwer löslich in Äther. In Tetrachlormethan, Benzol und Ligroin ist es sehr leicht löslich, schwieriger in Petroläther. Mit Methylalkohol erwärmt, liefert es den früher beschriebenen 3,6-Dimethoxybenzoyl-paraoxybenzoesäuremethylester, was für seine obige Konstitution beweisend ist.

Penta(3,6-dimethoxybenzoyl-paraoxybenzoyl)glucose.

21 g Säurechlorid[1]) wurden in 25 ccm scharf getrocknetem Chloroform gelöst und mit 2,1 g gebeutelter und gut getrockneter α-Glucose versetzt. Dann fügt man 8,1 g sehr sorgfältig getrocknetes Chinolin hinzu und schüttelt 50 Stunden lang an der Schüttelmaschine. Der Traubenzucker geht hierbei in Lösung und nach beendeter Reaktion wird in 700 ccm Methylalkohol gegossen und in Eiswasser gestellt. Nach mehrstündigem Stehen wird die Lösung filtriert und nochmals aus warmem Methylalkohol umgelöst. Ausbeute: 6 g. Zur Analyse wurde die Substanz nochmals mit Alkohol gereinigt.

0,1474 g gaben 0,3480 g CO_2 und 0,0589 g H_2O.

Berechnet für $C_{96}H_{72}O_{31}$:		Gefunden:
C	64,50	64,38 %
H	4,50	5,43 „ .

Die optische Analyse wurde in Acetylentetrachloridlösung ausgeführt. Das hierzu verwendete Acetylentetrachlorid wurde vorher mit Quecksilber gut durchgeschüttelt. Das Gewicht der Substanz betrug = 0,1798 g, Gewicht der Gesamtlösung = 17,2356 g. Die Dichte dieser Lösung war bei 19° $d^{19} = 1{,}5914$. Im Natriumlicht zeigte die Lösung im 1 dm-Rohre bei 19° eine Drehung von $\alpha = +0{,}40°$. Hiernach ist:

$$[\alpha]_D^{19} = +24{,}09°.$$

Die Verbindung löst sich schwer in Methylalkohol, sehr leicht in Chloroform und Benzol. In Ligroin und Petroläther ist sie sehr schwer löslich. Schmp. 92°—93°.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist von Herrn O. Milchschütz ausgeführt worden. — Sie wird fortgesetzt.

Budapest, den 24. Oktober 1914.

---

[1]) E. Fischer u. K. Freudenberg, Ber. 45, 2720 (1912).

Zur Kenntnis des 2,4-Dinitrophenylglycins;

von

Edm. Waldmann.

[Aus dem Laboratorium der Lehrkanzel für chemische Technologie organischer Stoffe der k. k. Technischen Hochschule in Wien.]

A. Sanna[1]) stellte durch Kondensation von 1-Brom-2,4-Dinitrobenzol mit Glykokoll in Pyridinlösung das 2,4-Dinitrophenylglycin her; Abderhalden und Blumberg[2]) bekamen diese Substanz durch Einwirkung von 1-Chlor-2,4-Dinitrobenzol auf Glykokoll in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat. Der Ersatz von Glykokoll durch Glykokolläthylesterhydrochlorid führte sie zum 2,4-Dinitrophenylglycinäthylester. Die von den beiden letzteren angegebene 70 prozent. Ausbeute an Dinitrophenylglycin läßt sich noch um etwa 15% erhöhen, wenn man in verdünntem (etwa 65 prozent.) Alkohol und bei nicht zu großer Konzentration der aufeinander einwirkenden Komponenten arbeitet. 20 g Glykokoll und 48 g Natriumbicarbonat werden in einem größeren Rundkolben in 200 ccm Wasser bis zur klaren Lösung erwärmt und 54 g Chlordinitrobenzol, gelöst in 400 ccm Alkohol, hinzugegeben und zwei Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Man erhält eine klare rotgelbe Flüssigkeit, die auf dem Wasserbade bis zur Vertreibung des Alkohols erhitzt wird. Die übrigbleibende gelbe Masse wird in der Kälte zweimal mit je 250 ccm Wasser ausgelaugt, wobei ein bräunliches Nebenprodukt in Lösung geht. Der Rückstand wird mit viel kaltem Wasser übergossen und löst sich dann ganz auf. Diese Lösung wird in der Siedehitze mit Salzsäure gefällt und der Niederschlag auf dem Filter gesammelt. Man erhält so etwa 55 g fast reinen Dinitrophenylglycins.

---

[1]) Chem. C. 1904, S. 1393.

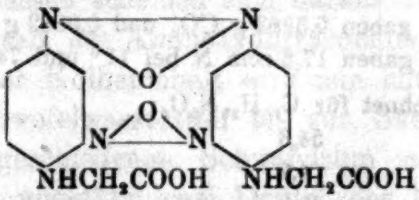
[2]) Z. physiol. Chem. 65, 318.

Reduktion des 2,4-Dinitrophenylglycins.

Alkalische Reduktionsmittel (Schwefelammonium, Natriumsulfhydrat usw.) liefern rotbraune amorphe Substanzen, die in Wasser und Säure schwer, in Alkalien leicht löslich sind.

Durch saure Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure, resultieren wohldefinierte, krystallisierende Körper. Eine partielle Reduktion, die zu Nitroamidoverbindungen führen würde, scheint nicht möglich zu sein. Läßt man nämlich auf Dinitrophenylglycin die zur Reduktion von nur einer Nitrogruppe nötige Menge Zinnchlorür einwirken, so wird im allgemeinen die eine Hälfte der Nitroverbindung vollständig reduziert, die andere Hälfte bleibt unverändert. Das Reduktionsmittel greift also die beiden Nitrogruppen gleichzeitig und mit derselben Intensität an, was auch noch durch die Bildung der nachstehend beschriebenen Azoxykörper bestätigt wird.

2,4-Di-azoxyphenylglycin,

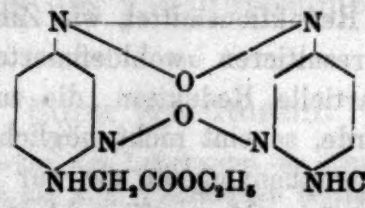


Löst man 2,4-Dinitrophenylglycin in warmem Alkohol und läßt von einer alkoholischen, salzsauren Zinnchlorürlösung etwas weniger zufließen als zur Reduktion der beiden Nitrogruppen nötig ist, so scheiden sich kleine Krystalle von 2,4-Diazoxyphenylglycin aus. Auf die gleiche Art entsteht aus 2,4-Dinitrophenylglycinäthylester 2,4-Diazoxyphenylglycinäthylester. 2,4-Diazoxyphenylglycin bildet gelblichbraune, glänzende Blättchen, löslich in viel heißem Wasser zu einer gelben Flüssigkeit, etwas löslich in Alkohol, wenig in Äther. Alkalien lösen leicht zu einer dunklen, braungelben Flüssigkeit, aus der durch Säuren der Körper wieder in Flocken herausfällt. Auf 217° erhitzt, wird er dunkelrot, bei weiterem Erhitzen zersetzt er sich und verbrennt mit lebhafter Flamme.

0,1203 g, bei 100° getrocknet, gaben 0,2185 g CO_2 u. 0,0389 g H_2O.
0,2000 g lieferten 36,8 ccm N bei 13,5° und 758 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_6O_6$:		Gefunden:
C	49,7	49,6 %
H	3,66	3,6 „
N	21,76	22,0 „ .

2,4-Di-azoxyphenylglycinäthylester,

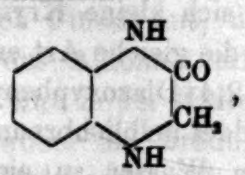


bildet dunkelrote, glitzernde Blättchen, in heißem Wasser und Alkohol etwas zu einer gelben Flüssigkeit löslich, unlöslich in Äther. Durch Lauge wird der Ester sehr leicht unter Verseifung zu einer dunkelgelbbraunen Flüssigkeit aufgelöst, aus der Säuren einen gelben flockigen Niederschlag der freien Säure liefern. Beim schwachen Erhitzen wird der Ester gelb und verhält sich bei höherer Temperatur wie die freie Säure. Die Substanz wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

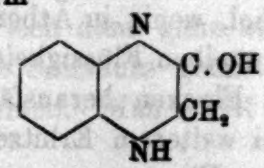
0,2000 g gaben 0,3982 g CO_2 und 0,0882 g H_2O.
0,1100 g gaben 17,8 ccm N bei 11° und 747 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{22}N_6O_6$:		Gefunden:
C	54,3	54,1 %
H	4,9	5,0 „
N	19,0	19,2 „ .

Plöchl[1]) hat durch die Reduktion von o-Nitrophenylglycin mit Zinn und Salzsäure Dihydroxychinoxalin erhalten. Er hält nicht die Laktamform



sondern die Laktimform



für die wahrscheinlichere. Der Methylester des o-Nitrophenyl-

[1]) Ber. 19, 8.

glycins lieferte ihm bei der Reduktion unter Abspaltung von Methylalkohol den gleichen Körper.

In Analogie zu dieser Bildungsweise entsteht bei der totalen Reduktion von 2,4-Dinitrophenylglycin mit Zinn und Salzsäure 7-Amino-oxydihydrochinoxalin. Der Äthylester des Dinitrophenylglycins wird bei der Reduktion unter Ringbildung und Alkoholabspaltung gleichfalls in 7-Amino-oxydihydrochinoxalin übergeführt.

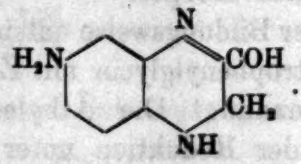
Die Reduktion des 2,4-Dinitrophenylglycins, die nach der Gleichung verläuft:

$$C_6H_3(NO_2)_2NHCH_2COOH + 3Sn + 14HCl = C_8H_9N_3O \cdot 2HCl + 3SnCl_4 + 5H_2O$$

kann folgendermaßen durchgeführt werden:

20 g Dinitrophenylglycin werden mit 35 g Zinn in einem großen Rundkolben unter Kühlung und Schütteln portionsweise mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach dem Lösen des Zinns erwärmt man eine Stunde lang auf dem Wasserbade, wobei die Flüssigkeit klar und bräunlichgelb wird. Beim Abkühlen und Stehenlassen scheiden sich daraus oft Krystalle ab, die das Zinndoppelsalz des Aminoxydihydrochinoxalinchlorhydrats vorstellen. Der Kolbeninhalt wird nun mit $1^1/_2$ Liter Wasser verdünnt, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und vom abgeschiedenen Schwefelzinn abgenutscht. Dieses Zinnsulfid, das ungefähr zwei Drittel des Reduktionsproduktes enthält, wird dreimal mit je einem halben Liter Wasser ausgekocht und die vereinigten Filtrate im Kolben bis zur beginnenden Krystallbildung eingedampft. Beim Erkalten erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem weißen Krystallbrei, der abgenutscht wird und — zur Verhütung einer Verfärbung — mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet wird. Ausbeute: 80% der Theorie. Der Schwefelwasserstoff fällt wegen der freiwerdenden Salzsäure nicht das ganze Zinn aus, ein kleiner Teil bleibt in Lösung, hauptsächlich als Zinnchlorür. Dieses verhindert beim Eindampfen eine Oxydation des Chlorhydrats; die ausfallenden Krystalle sind aber fast zinnfrei. Würde man die vollständig entzinnte Lösung eindampfen, so träte durch Oxydation (Eindampfen im Kohlensäurestrom nützt nur wenig) eine Braun- bis Violettfärbung ein und auch das Chlorhydrat fiele in schwarzbraunen Krystallen aus.

7-Aminooxydihydrochinoxalin,



. $2H_2O$.

Versetzt man eine heißgesättigte wäßrige Lösung von 7-Aminooxydihydrochinoxalinchlorhydrat mit etwa dem gleichen Gewichte krystallisierten Natriumacetats, so erstarrt beim Abkühlen die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Krystallen des Aminooxydihydrochinoxalins. Durch Umkrystallisieren aus Wasser läßt es sich rein erhalten. Es krystallisiert in gelben Nadeln, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten. Bei mehrstündigem Erhitzen auf 60° geht ein Molekül Krystallwasser glatt weg, was einen Gewichtsverlust von 9,95% bedeutet. (Gefunden: 9,94%.) Das zweite Molekül geht erst durch andauerndes Erhitzen auf 130° zur Hälfte weg. 1,413 g der Verbindung geben durch dreistündiges Erhitzen einen Gewichtsverlust von 13,5%. (Berechnet: 13,5%.) Dieses wasserärmere Aminooxydihydrochinoxalin hat — außer seiner geringeren Wasserlöslichkeit — im allgemeinen die gleichen Eigenschaften wie das mit zwei Molekülen krystallisierende. Das Aminooxydihydrochinoxalin ist in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer, in Äther sehr schwer löslich. Äther fällt es aus der alkoholischen Lösung aus. Es reagiert sauer; erst durch Zugabe eines halben Moleküls Natriumhydrat läßt sich Neutralität gegen Phenolphtalein erreichen. Säuren und Alkalien lösen es leicht unter Bildung krystallisierender Salze, die sich aber in Lösung leicht verfärben. Aminooxydihydrochinoxalin besitzt auch reduzierende Eigenschaften. Fehlingsche Lösung wird unter Bildung eines braungelben Niederschlags entfärbt; Salzsäure färbt ihn orange und löst ihn dann auf; ebenso lösen Alkalien den Niederschlag. Diese Ausscheidung dürfte von einem Oxydationsprodukte herrühren. Silbernitrat erzeugt einen flockigen, schwarzgrauen Niederschlag, der beim Kochen grauweiß wird und in Ammoniak teilweise löslich ist. Das Verhalten gegen andere oxydierende Agenzien wird später mitgeteilt. Beim langsamen Erhitzen des Aminooxyhydrochinoxalin bleibt es äußerlich bis 155° unverändert, wird dann orange und schmilzt bei 181° zu

einer orangeroten Flüssigkeit. Bei längerem Aufbewahren werden die hellgelben glänzenden Krystalle grünlich, matt und verlieren ihre Wasserlöslichkeit, lösen sich aber noch immer in Säuren und Alkalien.

Ein ähnliches Verhalten bemerkte Plöchl beim Dihydrooxychinoxalin.

Die Analyse der wasserhaltigen Verbindung ergab:
0,2000 g gaben 0,3520 g CO_2 und 0,1220 g H_2O.
0,2100 g gaben 37,7 ccm N bei 11° und 752 mm.

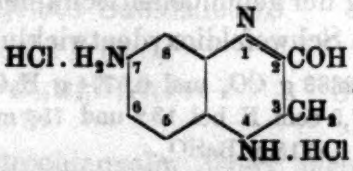
Berechnet für $C_8H_8N_2O.2H_2O$:		Gefunden:
C	48,2	48,0 %
H	6,59	6,78 „
N	21,1	21,4 „ .

Salze des Aminooxydihydrochinoxalins.

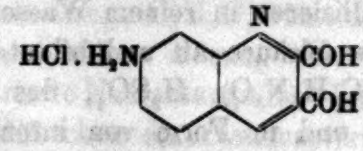
Das Aminooxydihydrochinoxalin liefert mit Säuren und Basen leicht Salze.

Was die Salze mit Säuren betrifft, so vermag die Substanz bei größerem Überschuß der Säure zwei Äquivalente derselben zu binden. Diese Salze reagieren sauer und spalten leicht, z. B. beim Umkrystallisieren in reinem Wasser, die Hälfte der Säure ab.

Das Chlorhydrat enthält in dem Zustande, wie man es durch Reduktion des Dinitrophenylglycins bekommt, zwei Moleküle Chlorwasserstoff. Es kommt ihm wahrscheinlich die Konstitutionsformel zu:



Daß das zweite Molekül Salzsäure von dem in der Stellung 4 befindlichen Stickstoff gebunden ist, wird dadurch wahrscheinlich, daß das Dichlorhydrat durch Oxydation mit Eisenchlorid in 7-Aminodioxychinoxalinchlorhydrat übergeht,



das im letzten Abschnitt beschrieben ist.

Das Dichlorhydrat bildet weiße Nadeln, die in Wasser leicht zu einer bräunlichen Flüssigkeit, in Alkohol etwas und nicht in Äther löslich sind. Beim Erhitzen färbt es sich bräunlich, schmilzt aber erst über 300° unter Entwicklung von weißen Dämpfen.

0,2000 g gaben 0,2955 g CO_2 und 0,0886 g H_2O.
0,2362 g gaben 35,6 ccm N bei 10,8° und 751 mm.
0,4132 g lieferten 0,5176 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_{11}N_3OCl_2$:		Gefunden:
C	40,66	40,30 %
H	4,71	4,92 „
N	17,83	17,96 „
Cl	30,03	29,8 „ .

Das Zinndoppelsalz, $C_8H_9N_3O.2HCl.SnCl_4$, bildet lange weißliche Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind und gern übersättigte Lösungen bilden. Heißer Alkohol löst beträchtlich, Salzsäure wenig, Äther gar nicht. Es reagiert sauer und schmilzt beim Erhitzen zu einer bräunlichen Flüssigkeit.

Sulfat, $C_8H_9N_3O.H_2SO_4$. Versetzt man eine heiße, wäßrige Lösung von Aminooxydihydrochinoxalin mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure, so scheiden sich beim Erkalten rosa gefärbte, plattgedrückte Nadeln des Sulfats aus. Fügt man zu einer verdünnten kalten Lösung des Chlorhydrats Schwefelsäure, so fällt unter Freiwerden von Salzsäure gleichfalls das Sulfat aus. In kaltem Wasser ist es schwer, in Alkohol sehr schwer löslich, in Äther unlöslich. Beim Erhitzen wird das Sulfat durch die Einwirkung der gebundenen Schwefelsäure, ohne vorher zu schmelzen, unter Schwefeldioxydentwicklung verkohlt.

0,2000 g gaben 0,2683 g CO_2 und 0,0774 g H_2O.
0,2002 g gaben 27,9 ccm N bei 13° und 756 mm.
0,2395 g lieferten 0,2115 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_8H_{11}N_3O_5S$:		Gefunden:
C	36,76	36,58 %
H	4,2	4,3 „
N	16,1	16,4 „
S	12,26	12,13 „ .

Beim Umkrystallisieren in reinem Wasser spaltet es leicht die Hälfte der Schwefelsäure ab und bildet ein Salz von der Zusammensetzung $(C_8H_9N_3O)_2.H_2SO_4$, das in Wasser noch schwerer löslich ist und in Form von intensiv roten kleinen Blättchen ausfällt.

0,2446 g gaben 0,1352 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_9ON_3O_6S$:		Gefunden:
H_2SO_4	23,1	23,2 %.

Oxalat, $C_8H_9N_3O.C_2H_2O_4$. Läßt man Aminooxydihydrochinoxalin und überschüssige Oxalsäure in heißer konzentrierter wäßriger Lösung aufeinander einwirken, so scheiden sich beim Abkühlen rote Blättchen des Oxalats aus. Sie sind in heißem Wasser leicht zu einer gelben Flüssigkeit löslich, in Alkohol und in Äther unlöslich. Beim langsamen Erhitzen färbt es sich zuerst weiß und schmilzt bei 219° zu einer rubinroten Flüssigkeit.

0,3161 g gaben 0,5498 g CO_2 und 0,1337 g H_2O.
0,2000 g lieferten 28,7 ccm N bei 13° und 755 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O_5$:		Gefunden:
C	47,4	47,5 %
H	4,4	4,7 „
N	16,6	16,9 „.

Ferocyanat, $(C_8H_9N_3O)_3.H_4Fe(CN)_6$. Versetzt man eine Lösung des Aminooxydihydrochinoxalinchlorhydrats, die auch verdünnt sein kein, mit einer Auflösung von gelbem Blutlaugensalz, so scheiden sich sofort — in der Hitze nach einiger Zeit beim Abkühlen — weiße schuppige Blättchen des Ferrocyanats ab. In heißem Wasser ist das Salz etwas löslich, in Alkohol und Äther unlöslich. Beim Aufbewahren werden die silberglänzenden Blättchen grün. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Bräunung und Verkohlung, ohne vorher zu schmelzen. Es gibt dabei ein gelbes Sublimat ab.

0,2958 g gaben 0,0312 g Fe_2O_3.

Berechnet für $C_{30}H_{31}N_{15}O_3Fe$:		Gefunden:
Fe	7,9	7,6 %.

Aminooxydihydrochinoxalin liefert auch mit Metallen krystallisierende Verbindungen.

Die **Kaliverbindung** läßt sich schwer abscheiden, da sie in der überschüssigen Lauge leicht löslich ist. Die Lösung wird an der Luft rasch braun und grün.

Natriumverbindung, $C_8H_8N_3ONa.H_2O$. Fügt man zu einer konzentrierten heißen Lösung des Aminooxydihydrochinoxalins konzentrierte Natronlauge im Überschuß, so scheiden sich kleine gelbe Blättchen der Natriumverbindung beim Abkühlen aus. Durch Alkohol und Äther werden sie rasch ge-

waschen und getrocknet, da sie sich in feuchtem Zustande verfärben. Die Natriumverbindung enthält ein Molekül Krystallwasser, das sie leicht bei 105° abgibt.

Analyse des wasserfreien Salzes:

0,2000 g gaben 0,3778 g CO_2 und 0,0846 g H_2O.
0,2000 g gaben 39,1 ccm N bei 14° und 762 mm.
0,2998 g gaben 0,1121 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_8H_5N_2ONa$:		Gefunden:
C	51,8	51,5 %
H	4,35	4,7 „
N	22,7	23,0 „
Na	12,4	12,1 „ .

Die Natriumverbindung ist in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich, in Äther wenig löslich. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch. Krystallisiert man sie aus reinem Wasser um, so erfährt sie eine hydrolytische Spaltung, wodurch natriumärmere Verbindungen resultieren, die als feine krystallinische, gelbe Niederschläge ausfallen und meist nur die Hälfte des früheren Metallgehaltes aufweisen. Beim Aufbewahren werden die schönen Blättchen der Verbindung matt und krümelig.

Triacetylderivat. Aminooxydihydrochinoxalinchlorhydrat wird in einem Kölbchen mit der mehrfachen Menge krystallisierten Natriumacetats versetzt, hierauf so viel verdünnte Essigsäure zugefügt, daß sich beim Erhitzen alles löst. Nach Zusatz des dreifachen Volums Essigsäureanhydrid erhitzt man noch einige Minuten lang. Während des Kochens scheidet sich ein gelblichweißer Niederschlag aus. Nach dem Abkühlen wird mit Wasser verdünnt (ein Verdünnen der heißen Flüssigkeit kann den Niederschlag oft in Lösung bringen), filtriert, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Dieses Acetylprodukt ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln: Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Essigester usw. unlöslich. Mineralsäuren verseifen es leicht, ebenso Laugen. Natriumcarbonat löst schwer, mäßig konzentrierte Essigsäure bringt es bei längerem Kochen in Lösung.

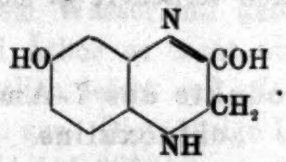
Da sich das Acetylprodukt nicht durch Umkrystallisieren reinigen läßt, liefert die Analyse nur annähernde Resultate.

0,2000 g gaben 0,4251 g CO_2 und 0,1044 g H_2O.
0,2000 g lieferten 23,4 ccm N bei 10,8° und 750 mm.

Ber. für	Triacetylprodukt $C_{14}H_{15}N_3O_4$:	Tetraacetylprodukt $C_{16}H_{17}N_3O_5$:	Gefunden:
C	58,10	57,95	58,0 %
H	5,24	5,18	5,3 „
N	14,53	12,74	13,96 „ .

Für die Bestimmung der Zahl der eingetretenen Acetylgruppen ist nur der Stickstoff maßgebend. Das vorliegende Acetylprodukt dürfte also wohl ein dreifach acetyliertes sein.

7-Oxydihydroxychinoxalin,



Läßt man zu einer eisgekühlten Lösung bzw. Suspension von 4 g des Aminooxydihydroxychinoxalinchlorhydrats in Wasser, das mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt ist, die für die Diazotierung der Aminogruppe nötige Menge (12 g) von Natriumnitritlösung hinzufließen, so wird die Flüssigkeit unter Auflösung des suspendierten Chlorhydrats klar gelbbraun. Erwärmt man diese Lösung auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Diazoreaktion, so scheidet sich ein rotbrauner flockiger Körper in geringer Menge ab, während in der Flüssigkeit noch unverändertes Chlorhydrat in größerer Menge nachzuweisen ist. Es verlaufen daher bei der Diazotierung in der Kälte Nebenreaktionen, die einen Teil des Nitrits binden. Wenn man aber in die heiße, saure Lösung des Chlorhydrats die berechnete Menge Natriumnitritlösung zufließen läßt, findet Diazotierung und Umkochung in einem statt und es treten dabei keine Nebenprodukte in größerer Menge auf. Der sich ausscheidende rotbraune, flockige Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Ausbeute: etwa 65% der Theorie. Das Phenol ist in heißem Wasser etwas löslich zu einer gelben Flüssigkeit, in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Essigester unlöslich. Natronlauge löst es mit rotgelber Farbe auf, Säuren schlagen es daraus wieder nieder. Heiße Sodalösung nimmt auch größere Mengen auf, die aber beim Erkalten ausfallen. In starker oder heißer Salzsäure löst es sich etwas mit rotvioletter Farbe; beim Verdünnen bzw. Abkühlen fällt es

größtenteils aus. Eisenchlorid oder Bromwasser sind ohne Einwirkung.

0,2 g gaben 0,4290 g CO_2 und 0,0918 g H_2O.
0,2000 g lieferten 28,6 ccm N bei 11° und 748 mm.

Berechnet für $C_8H_8N_2O_2$:		Gefunden:
C	58,46	58,5 %
H	4,92	5,1 „
N	17,10	17,0 „ .

Im feuchten Zustande wird es beim Erhitzen leicht schwarz und glänzend. Trocken verändert es sich sogar bei 305° nicht wesentlich.

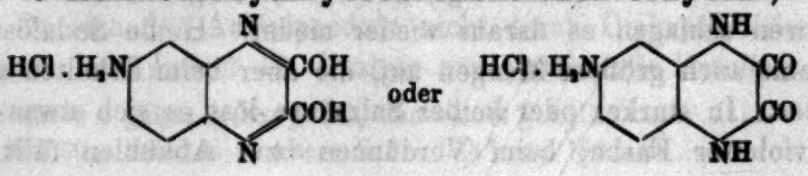
Oxydationsprodukte des 7-Aminooxydihydrochinoxalins.

Infolge seiner reduzierenden Eigenschaften ist das Aminooxydihydrochinoxalin leicht der Wirkung von Oxydationsmitteln zugänglich. Fast jedes Oxydationsmittel wirkt dabei anders ein.

Rotes Blutlaugensalz: 2 g Chlorhydrat werden in etwas Wasser gelöst und eine Mischung von 13 g rotem Blutlaugensalz und 4 g Kaliumhydroxyd zufließen gelassen. Hat man ungefähr ein Drittel der Mischung zugegeben, so bildet sich eine massige, lichtbraune Ausscheidung, die sich dann beim weiteren Zufügen wieder löst. Man erwärmt, worauf sich nach einiger Zeit aus der abgekühlten, dunkel rotbraunen Flüssigkeit eine ziegelrot gefärbte Substanz ausscheidet. Diese ist in viel heißem Wasser löslich. Natronlauge bringt den Körper gleichfalls in Lösung, verdünnte Mineralsäuren wirken nicht ein. Aus der wäßrigen Lösung fallen auf Zusatz von Baryum-, Magnesium-, Quecksilber- oder Silbersalzen rotbraune Flocken.

Eisenchlorid: 2 g Chlorhydrat werden in wenig Wasser gelöst und hierauf 10 g Eisenchlorid in konzentrierter Lösung zugefügt. Man erwärmt einige Zeit lang, ohne eine äußerliche Veränderung wahrzunehmen. Beim Abkühlen fällt ein brauner, seidenglänzender Körper aus, der nach Waschen mit etwas Wasser eisenfrei ist. Diese Substanz ist das

7-Aminodioxydihydrochinoxalinchlorhydrat,



0,1935 g gaben 0,3181 g CO_2 und 0,0702 g H_2O.
0,2000 g gaben 33,6 ccm N bei 12° und 754 mm.
0,2040 g gaben 0,1340 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_8N_2O_2Cl$:		Gefunden:
C	44,96	44,90 %
H	3,79	4,0 „
N	19,66	20,0 „
Cl	16,60	16,32 „ .

Dieser Körper stellt ein braunes, fein krystallinisches Pulver dar, das in viel heißem Wasser mit gelber Farbe löslich ist, während Alkohol und Äther es nicht auflösen. Natronlauge löst leicht, Soda ziemlich leicht auf. Durch Ansäuern fallen gelblichbraune Flocken aus. Die wäßrige Lösung reagiert sauer. Es schmilzt noch nicht bei 305°.

Ammonpersulfat: Gibt man eine kalte, schwefelsaure Lösung dieses Körpers zu einer solchen des Aminodihydroxychinoxalins, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv rotgelb; Natronlauge scheidet einen gelben flockigen Körper ab, der im Überschuß der Lauge und in starker Säure löslich ist. Beim Erwärmen der rotgelben Lösung tritt Bräunung ein, dann eine intensive Blaufärbung. In allen Stadien läßt sich die unveränderte Amidogruppe noch nachweisen. Eine durch Soda neutralisierte, schwefelsaure Persulfatlösung gibt, mit Aminooxydihydrochinoxalin versetzt, sofort den oben erwähnten gelben flockigen Niederschlag.

Bromwasser: Eine selbst verdünnte Lösung von Aminooxydihydrochinoxalin liefert auf Zusatz von Bromwasser einen mächtigen, gelben flockigen Niederschlag. Dieser ist der Analyse nach ein

Dibromaminodioxydihydrochinoxalin, $C_8H_5N_3O_2Br_2$.

0,2776 g gaben 0,2924 g CO_2 und 0,0385 g H_2O.
0,2000 g gaben 22,2 ccm N bei 11° und 745 mm.
0,4112 g lieferten 0,4710 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_5N_3O_2Br_2$:		Gefunden:
C	28,7	28,78 %
H	1,50	1,52 „
N	12,5	13,0 „
Br	47,74	48,5 „ .

Diese Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Äther usw. nicht löslich. Natronlauge nimmt sie leicht auf. Konzentrierte

Salzsäure löst mit gelbroter Farbe. Die Flüssigkeit zeigt dann die Amidoreaktion, was früher nicht der Fall war. Gleichzeitig läßt sich durch Jodkalistärkekleister freies Halogen nachweisen. Damit stimmt die Substanz mit den Halogenylverbindungen überein, die durch konzentrierte Salzsäure das Amin unter Halogenentwicklung regenerieren.[1]) Im getrockneten Zustand verliert die Bromylverbindung teilweise ihre Löslichkeit in Alkalien und Säuren. Erhitzen bis 305° verändert die Substanz nicht.

Am Schlusse meiner Arbeit spreche ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Suida, für die zahlreichen Anregungen und Ratschläge meinen herzlichsten Dank aus.

Über die Einwirkung von 1,2,4-Chlordinitrobenzol auf p- und m-Aminobenzoesäure;

von

B. Linke.

[Aus dem Laboratorium der Lehrkanzel für chemische Technologie organischer Stoffe der k. k. Technischen Hochschule in Wien.]

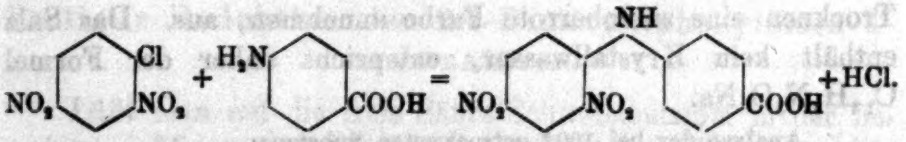
Die vorliegende Arbeit sollte zur Kenntnis der Produkte führen, die bei der Einwirkung von 1,2,4-Chlordinitrobenzol auf p- und m-Aminobenzoesäure entstehen. Schon früher hatten G. Schroeter und O. Eisleb[2]) den Reaktionsverlauf bei der Einwirkung von Anthranilsäure auf 1,2,4-Chlordinitrobenzol studiert und als Reaktionsprodukt die Dinitrophenylanthranilsäure erhalten. Es hat sich nun gezeigt, daß auch die beiden anderen isomeren Aminobenzoesäuren in gleicher Weise mit dem genannten Chlordinitrobenzol in Reaktion treten können.

Wird ein Gemisch von 41 g Chlordinitrobenzol, 28 g p-Aminobenzoesäure und 11 g Calciumcarbonat in 50prozent. Alkohol 6—8 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt, so geht folgender Prozeß vor sich:

---

[1]) Weyl, Methoden der org. Chemie.

[2]) Ann. Chem. 367, 101—168.



Das entstandene Reaktionsprodukt wird in Soda gelöst und das gebildete Natriumsalz durch Essigsäure zerlegt, wobei die freie 2,4-Dinitrodiphenylamin-4'-carbonsäure in hellgelben Flocken ausfällt. Die Säure wird aus einem Gemisch von Eisessig und Phenol, worin sie schwer löslich ist, umkrystallisiert und dann als gelbes Pulver erhalten. Dieses ist in den meisten Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Aceton und Essigäther unlöslich und ist beim langsamen Erwärmen bei 225° noch unzersetzt und ungeschmolzen. Rasch erhitzt, verpufft die Substanz. Die freie Säure zeigt folgendes Verhalten: In kalter, konzentrierter Schwefelsäure ist sie mit orangeroter Farbe löslich, aus welcher Lösung beim Verdünnen mit Wasser ein gelber Niederschlag ausfällt; in konzentrierter Salzsäure ist sie in der Kälte und Hitze fast unlöslich; in konzentrierter Salpetersäure löst sie sich in der Kälte sehr wenig, in der Hitze sehr leicht auf, und beim Verdünnen mit Wasser fällt ein hellgelber Niederschlag aus: in konzentrierter Alkalilauge und Ammoniak löst sie sich unter Bildung der entsprechenden Salze mit schwarzroter Farbe. Versetzt man die Lösung des Natriumsalzes mit Salzlösungen der Erdalkalien, so entstehen gelbe bis orangegelbe Niederschläge der Erdalkalisalze, von welchen das Calciumsalz am dunkelsten, das Strontiumsalz am hellsten ist; mit Silbersalzen entstehen eigelbe, mit Kupfersalzen schmutziggelbe, mit Merkurosalzen zitronengelbe Flocken; mit Kobalt- und Nickelsalzen bilden sich dunkel orangefarbige Gallerten, die sich im Überschuß des Metallsalzes mit schmutziggelber Farbe lösen; mit Eisensalzen entstehen hellgelbe Niederschläge.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:
0,2215 g gaben 0,4192 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.
0,2142 g gaben 26,2 ccm N bei 14° und 744 mm.

Berechnet für $C_{13}H_9N_3O_6$:		Gefunden:
C	51,49	51,61 %
H	2,97	3,12 „
N	13,86	14,05 „ .

Aus der konzentrierten Lösung des Natriumsalzes scheidet sich in der Kälte das Salz in roten Krusten, die nach dem

Trocknen eine zinnoberrote Farbe annehmen, aus. Das Salz enthält kein Krystallwasser, entspricht daher der Formel $C_{13}H_8N_3O_6Na$.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0,4870 g gaben 0,1065 g Natriumsulfat.

Berechnet für $C_{13}H_8N_3O_6Na$:		Gefunden:
Na	7,08	7,08 %.

Ester der 2,4-Dinitrodiphenylamin-4'-carbonsäure.

Erwärmt man 10 g der freien Säure mit 10 g Methylalkohol und 1—2 g konzentrierte Schwefelsäure 4—6 Stunden lang auf dem Wasserbad, so scheidet sich beim Eingießen des Reaktionsproduktes in kalte, gesättigte Sodalösung der Methylester ab.

$$(NO_2)_2C_6H_3NH \cdot C_6H_4COOH + CH_3OH = (NO_2)_2C_6H_3NH \cdot C_6H_4COOCH_3 + H_2O.$$

Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol wird er in mikroskopisch kleinen, orangefarbenen Nadeln erhalten, die in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht löslich, in Äther unlöslich sind und sich in heißem Methylalkohol leicht lösen. Rasch erhitzt, verpufft der Ester. Beim langsamen Erhitzen wird er bei 75° carminrot, bei 178° hellgelb und ist bei der letzteren Temperatur noch nicht geschmolzen. Verwendet man statt des Methylalkohols Äthylalkohol (10 g Säure, 20 g Äthylalkohol, 1—2 g konzentrierte Schwefelsäure), so resultiert der entsprechende Äthylester, der durch Umkrystallisieren aus Äthylalkohol in kleinen, gelbroten Nadeln gewonnen werden kann. Dieser Ester ist leicht in heißem Äthylalkohol löslich, schwer in kaltem Wasser. Beim raschen Erhitzen verpufft er. Beim langsamen Erhitzen wird er bei 72° dunkelrot, bei 172° hellgelb und ist bei 175° noch nicht geschmolzen.

Analyse der beiden bei 60° getrockneten Ester:

0,1820 g des Methylesters gaben 0,3554 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.
0,1823 g des Methylesters gaben 22,2 ccm N bei 14° und 751 mm.
0,2051 g des Äthylesters gaben 0,4096 g CO_2 und 0,0827 g H_2O.
0,2146 g des Äthylesters gaben 23,7 ccm N bei 13° und 756 mm.

Ber. für $C_{14}H_{11}N_3O_6$:		Gef.:	Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_6$:	Gef.:
C	52,99	53,26	54,38	54,47 %
H	3,47	3,71	4,23	4,51 „
N	13,25	14,08	12,69	12,91 „ .

Partielle Reduktion der 2,4-Dinitrodiphenylamin-4'-carbonsäure.

Läßt man auf die freie Säure Schwefelnatrium in der berechneten Menge einwirken, so tritt teilweise Reduktion ein und es bildet sich das Natriumsalz der Nitroaminodiphenylamin-4'-carbonsäure:

$$4(NO_2)_2C_6H_3NHC_6H_4COOH + 6Na_2S + 7H_2O = 4NO_2 . NH_2 . C_6H_3 . NH . C_6H_4COOH + 6NaOH + 3Na_2S_2O_3 .$$

Da das käufliche Natriumsulfid 9 Mol. Krystallwasser enthält, so kommen auf 1 g der zu reduzierenden Substanz 1,2 g Natriumsulfid. Die Reduktion wird so vorgenommen, daß man die berechnete Menge von Schwefelnatrium in Wasser löst (ca. 10 proz. Lösung), die Lösung bis zum Kochen erhitzt, die Dinitrodiphenylamincarbonsäure in kleinen Portionen einträgt und die Flüssigkeit durch kurze Zeit in schwachem Kochen hält. Aus dem gebildeten Natriumsalz wird die freie Säure, bzw. deren Chlorhydrat, durch Salzsäure in Freiheit gesetzt. Um es von dem aus dem Thiosulfat abgeschiedenen Schwefel zu trennen, bringt man das Chlorhydrat auf dem Wasserbad zur Lösung und filtriert vom Schwefel ab. Aus dem Chlorhydrat wird die Säure durch Natriumacetat abgeschieden. Zur Reinigung des Produktes wird das Auflösen in Salzsäure und das Ausfällen mit Natriumacetat einige Male wiederholt. Die Nitroaminodiphenylamin-4'-carbonsäure bildet ein rotbraunes Pulver, welches in kaltem Wasser unlöslich, in heißem Wasser etwas löslich ist und sich leicht in heißem Alkohol auflöst. Die Säure zersetzt sich bei 225° unter Ausstoßen rotbrauner Dämpfe. Die Nitroaminodiphenylamin-4'-carbonsäure zeigt folgende Reaktionen:

Mit kalter, konzentrierter Schwefelsäure gibt sie eine braunschwarze Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser gelbbraun wird; mit konzentrierter Salpetersäure in der Kälte behandelt, wird sie dunkel gelbbraun, beim Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit gelbrot; mit kalter konzentrierter Salzsäure entsteht eine hellgelbe Lösung; mit konzentrierter Natronlauge gibt die Säure eine kirschrote Färbung; die salzsaure Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion.

Analyse der bei 100° getrockneten Nitroaminodiphenylamin-4'-carbonsäure:

0,1634 g gaben 0,3407 g CO_2 und 0,0621 g H_2O.

0,1623 g gaben 22,2 ccm N bei 15° und 748 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_4$:		Gefunden:
C	57,14	56,86 %
H	4,03	4,25 „
N	15,38	15,69 „ .

Analyse des bei 100° getrockneten Natriumsalzes:

0,6057 g gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1520 g Natriumsulfat.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3O_4Na$:		Gefunden:
Na	7,79	8,12 % .

Das Chlorhydrat der Nitroaminodiphenylamin-4'-carbonsäure stellt nach dem Trocknen bei 50° ein gelbbraunes Pulver dar, welches in kaltem Wasser zum Teil, in heißem vollkommen löslich ist. Es zersetzt sich bei 195°. Die Analyse der bei 50° getrockneten Substanz ergab:

0,2589 g gaben 0,1252 g Silberchlorid.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_3O_4Cl$:		Gefunden:
Cl	11,33	11,83 % .

Totale Reduktion der 2,4-Dinitrodiphenylamin-4'-carbonsäure.

Die Umwandlung beider Nitrogruppen in Aminogruppen gelingt durch Zinn und Salzsäure oder durch eine salzsaure Zinnchlorürlösung. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:

$$(NO_2)_2C_6H_3NHC_6H_3COOH + 6SnCl_2 + 14HCl$$
$$(NH_2)_2 . 2HClC_6H_3NHC_6H_4COOH + 6SnCl_4 + 4H_2O,$$

so daß auf 1 g Substanz 1,2 g Zinn und 3,1 ccm Salzsäure (D = 1,19) kommen. Die Salzsäure wird in kleinen Teilen zu dem Gemisch von feingepulverter Substanz und Zinnspänen zufließen gelassen, eine eventuell eintretende Erwärmung durch Kühlung verhindert. Nach dem Zugeben der berechneten Salzsäure wird das Gemisch zuerst 6—8 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann auf dem Wasserbade bis zur vollständigen klaren Lösung erwärmt. Die Lösung wird etwas eingedampft, eventuell im Kohlensäurestrom, und das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Da der Niederschlag von Schwefelzinn die organische Substanz hartnäckig zurückhält, muß dieser 2—3 mal mit Wasser ausgekocht werden. Die Filtrate, die salzsaure Diamincarbonsäure enthalten, werden eingedampft, und zwar unter Zusatz einer Spur von Zinnchlorür,

um Oxydation zu vermeiden. Man dampft so lange ein, bis sich in der warmen Flüssigkeit der feste Körper abzuscheiden beginnt. Das so erhaltene Chlorhydrat der 2,4-Diaminodiphenylamin-4'-carbonsäure $(NH_2)_2 . 2HClC_6H_3NHC_6H_4COOH$ wird nach dem Abnutschen sofort in den Vakuumexsiccator gebracht, da es sich an der Luft im feuchten Zustande violett färbt. Aus konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert, wird es in verfilzten, weißen Nadeln erhalten, die sich bei 175°—180° zersetzen. In kaltem Wasser ist die Substanz sehr leicht löslich, in kaltem Alkohol unlöslich, in heißem löslich und in Äther unlöslich. Wird die wäßrige Lösung des Chlorhydrats mit Natriumacetat versetzt, so fällt die freie Diamincarbonsäure als weißes Pulver aus, das sich an der Luft sogleich dunkelviolett färbt. In Wasser ist die freie Säure unlöslich, in heißem Alkohol ist sie löslich. Sie zersetzt sich bei 195°. Das Chlorhydrat der Diamincarbonsäure zeigt folgende Eigenschaften: In kalter konzentrierter Schwefelsäure gibt sie eine farblose Lösung, die sich beim Verdünnen mit Wasser schwach violett färbt; in kalter konzentrierter Salpetersäure löst sie sich mit kirschroter Farbe auf, welche beim Erhitzen ins Hellgelbe umschlägt; in kalter konzentrierter Salzsäure ist sie unlöslich, in warmer fast unlöslich; mit konzentrierter Natronlauge gibt sie in der Kälte eine farblose Lösung, die beim Verdünnen mit viel Wasser eine gelbe Färbung annimmt; dieselbe Erscheinung ist auch mit Ammoniak wahrzunehmen. Die neutrale oder salzsaure Lösung des Chlorhydrats gibt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung. Durch Diazotieren und Kuppeln mit R-Salz entsteht eine kirschrote Färbung; wird eine neutrale Lösung mit einer Natriumnitritlösung versetzt, so entsteht eine braune Färbung, ist die Lösung aber stark salzsauer, so tritt mit Natriumnitrit eine rotorange Färbung auf. Mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, fällt dann ein weißer Niederschlag aus, der in der Hitze löslich ist und mit wenig Natriumnitrit eine gelbe Färbung liefert. Ammoniakalische Silberlösung wird von der Säure reduziert.

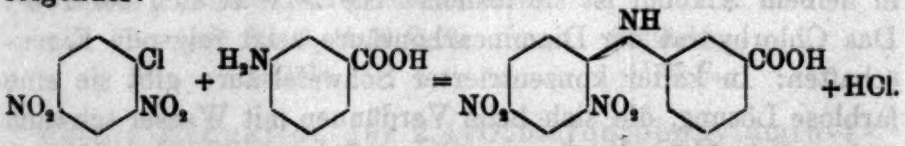
Analyse der lufttrockenen Substanz:

0,2518 g gaben 0,4553 g CO_2 und 0,1107 g H_2O.
0,2093 g gaben 25 ccm N bei 14° und 745 mm.
0,3164 g gaben 0,2701 g Silberchlorid.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3O_2Cl_2$:		Gefunden:
C	49,52	49,31 %
H	4,76	4,92 „
N	13,33	13,71 „
Cl	22,22	20,89 „

Darstellung der 2,4-Dinitrodiphenylamin-3'-carbonsäure.

Werden der anfangs aufgestellten Reaktionsgleichung entsprechende Mengen von 1,2,4-Chlordinitrobenzol, m-Aminobenzoesäure und Calciumcarbonat, das sind 41 g Chlordinitrobenzol, 28 g m-Aminobenzoesäure und 11 g Calciumcarbonat, in einem Gemisch von Äthylalkohol und Wasser (1:1) 4 bis 6 Stunden lang gekocht, so fällt beim Erkalten der Lösung ein hellgelbes, sandiges Pulver aus. Der Reaktionsverlauf ist folgender:



Dieses gelbe Pulver, die freie 2,4-Dinitrodiphenylamin-3'-carbonsäure, wird auf dem Wasserbad mit Soda behandelt und das in der Wärme leicht lösliche Natriumsalz rasch filtriert. Aus der Lösung wird die Säure durch Natriumacetat ausgefällt, und aus Eisessig und Phenol umkrystallisiert. Die 2,4-Dinitrodiphenylamin-3'-carbonsäure krystallisiert in kleinen, verfilzten Nadeln von hellgelber Farbe, die bei 225° noch nicht schmelzen und sich bei dieser Temperatur nicht zersetzen. In Wasser, Alkohol und Äther ist die Substanz unlöslich. Sie zeigt folgende Reaktionen: In kalter, konzentrierter Schwefelsäure ist sie mit weinroter Farbe löslich, beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich kleine, hellgelbe Nadeln ab; in kalter sowie in kochender Salzsäure ist sie fast unlöslich; mit kalter konzentrierter Salpetersäure gibt sie eine hellgelbe Lösung, beim Kochen mit konzentrierter Salpetersäure löst sie sich auf, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser entsteht kein Niederschlag; in konzentrierter Alkalilauge und in Ammoniak löst sich die Säure mit dunkelroter Farbe auf. Die Lösung des Natriumsalzes gibt mit den Salzen der Erdalkalien gelbe Niederschläge, wovon die Calciumverbindung am dunkelsten, die Baryumverbindung am hellsten ist; mit Kobalt- und Nickelsalzen entstehen hellgelbe, mit Zink-

salzen gleichfalls hellgelbe Niederschläge; mit Eisensalzen bilden sich hellgelbe Flocken, mit Bleisalzen entsteht ein orangefarbiger, feinpulvriger Niederschlag; mit Kupfersalzen fällt ein orangefarbiger, kleinflockiger, mit Quecksilbersalzen ein dunkelgelber, grobflockiger Niederschlag aus.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0,2101 g gaben 0,3969 g CO_2 und 0,0587 g H_2O.
0,2204 g gaben 26,7 ccm N bei 13° und 758 mm.

Berechnet für $C_{13}H_9N_3O_6$:		Gefunden:
C	51,49	51,52 %
H	2,97	3,17 „
N	13,86	14,21 „ .

Aus einer heißen, konzentrierten Lösung des Natriumsalzes scheidet sich dieses Salz in der Kälte in orangefarbigen Blättchen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten, aus.

Analyse der lufttrockenen Substanz:

0,3118 g gaben 0,0611 g Natriumsulfat.
0,6571 g, bei 100° getrocknet, gaben einen Gewichtsverlust von 0,0668 g.

Berechnet für $C_{13}H_8N_3O_6Na$:		Gefunden:
Na	6,41	6,34 %
H_2O	9,97	10,17 „ .

Ester der 2,4-Dinitrodiphenylamin-3′-carbonsäure.

Beim Erwärmen von 10 g 2,4-Dinitrodiphenylamin-3′-carbonsäure mit 10 g Methylalkohol und 1—2 g konzentrierter Schwefelsäure 4—6 Stunden lang bildet sich der Methylester dieser Säure.

Das Gemisch wird in eine kalte, gesättigte Sodalösung gegossen, wobei der Ester in orangefarbigen Nadeln ausfällt. Aus Methylalkohol umkrystallisiert, stellt er orangefarbene, verfilzte Nadeln dar, die in kaltem Wasser unlöslich, in heißem Wasser etwas löslich sind; in Äther sind sie unlöslich, in heißem Methylalkohol leicht löslich. Beim raschen Erhitzen verpufft er. Schmp. 126°.

Analyse der lufttrockenen Substanz:

0,1814 g gaben 0,3504 g CO_2 und 0,0587 g H_2O.
0,1984 g gaben 22,6 ccm N bei 15° und 740 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_6$:		Gefunden:
C	52,99	52,68 %
H	3,47	3,62 „
N	13,25	13,49 „ .

Erwärmt man dagegen ein Gemisch von 10 g 2,4-Dinitrodiphenylamin-3′-carbonsäure mit 20 g Äthylalkohol und 1—2 g konzentrierter Schwefelsäure 4—6 Stunden lang auf dem Wasserbade, so bildet sich der analoge Äthylester.

Beim Eingießen in die Sodalösung scheidet er sich in hellgelben Nadeln aus, die aus Äthylalkohol umkrystallisiert werden können. Dieser Ester ist in kaltem Wasser unlöslich, in heißem Wasser etwas löslich; in Äther ist er unlöslich, dagegen leicht löslich in heißem Äthylalkohol. Rasch erhitzt, verpufft er. Schmp. 105°.

Analyse der lufttrockenen Substanz:

0,2050 g gaben 0,4106 g CO_2 und 0,0830 g H_2O.
0,2011 g gaben 22,9 ccm N bei 13° und 751 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_6$:		Gefunden:
C	54,38	54,63 %
H	4,23	4,53 „
N	12,69	13,23 „ .

Partielle Reduktion der 2,4-Dinitrodiphenylamin-3′-carbonsäure.

Die teilweise Reduktion der Dinitrodiphenylamin-carbonsäure gelingt durch Schwefelnatrium.

$$4(NO_2)_2C_6H_3NHC_6H_4COOH + 6Na_2S + 7H_2O$$
$$= 4NO_2 . NH_2 . C_6H_3NHC_6H_4COOH + 6NaOH + 3Na_2S_2O_3.$$

Auf Grund der Reaktionsgleichung braucht man zur Reduktion von 1 g Substanz 1,2 g Schwefelnatrium. In die kochende Lösung des Schwefelnatriums wird die Dinitrosäure in kleinen Teilen gegeben und die Lösung kurze Zeit lang im Kochen erhalten. Mittels verdünnter Salzsäure wird das Chlorhydrat ausgeschieden, durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst, vom Schwefel getrennt und die Nitroaminosäure durch Natriumacetat ausgefällt. Dieser Vorgang wird zum Zwecke der Reinigung des Produktes 3—4 mal wiederholt.

Die Nitroaminodiphenylamin-3′-carbonsäure ist ein rotbraunes Pulver, welches in kaltem Wasser unlöslich, in heißem teilweise löslich und in heißem Alkohol leicht löslich ist. Es zersetzt sich bei 215°—218°; beim Erhitzen auf einem Porzellandeckel verbrennt sie unter Abgabe rotbrauner Dämpfe. Diese Säure zeigt folgendes Verhalten: Mit kalter, konzentrierter Schwefelsäure behandelt, gibt sie eine schwarzbraune Färbung,

die beim Verdünnen mit Wasser gelbbraun wird; mit kalter, konzentrierter Salzsäure bildet sie eine olivenbraune Lösung, die vollständige Lösung erfolgt in kochender, konzentrierter Salzsäure; in kalter, konzentrierter Salpetersäure löst sie sich mit dunkelbrauner Farbe, beim Kochen wird diese Lösung rotgelb, beim Verdünnen mit Wasser gelbbraun; mit konzentrierter Natronlauge entsteht eine kirschrote Färbung.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:
0,1701 g gaben 0,3548 g CO_2 und 0,0663 g H_2O.
0,1843 g gaben 25,1 ccm N bei 14° und 743 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_4$:		Gefunden:
C	57,14	56,89 %
H	4,03	4,36 „
N	15,38	15,66 „ .

Analyse des bei 100° getrockneten Natriumsalzes:
0,4012 g gaben durch Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1022 g Natriumsulfat.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_3O_4Na$:		Gefunden:
Na	7,79	8,25 % .

Das Chlorhydrat der Nitroaminodiphenylamin-3′-carbonsäure ist im feuchten Zustande rotbraun, im trockenen dunkelgrün; es ist etwas löslich in kaltem Wasser, in heißem ist es dagegen ganz löslich. Es zersetzt sich bei 175°—180°.

Analyse der bei 50° getrockneten Substanz:
0,3445 g gaben 0,1686 g Silberchlorid.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_3O_4Cl$:		Gefunden:
Cl	11,33	11,99 % .

Totale Reduktion der 2,4-Dinitrodiphenylamin-3′-carbonsäure.

Um in der Dinitrosäure beide Nitrogruppen zu reduzieren, muß die Reduktion mit Zinn und Salzsäure vorgenommen werden:

$$(NO_2)_2C_6H_3NHC_6H_4COOH + 6SnCl_2 + 14HCl = (NH_2)_2 . 2HClC_6H_3NHC_6H_4COOH + 6SnCl_4 + 4H_2O.$$

Zur Reduktion von 1 g Substanz sind 1,2 g Zinn und 1,3 ccm Salzsäure (D. = 1,19) erforderlich. Die Salzsäure wird in Portionen zu der feingepulverten Substanz und den Zinnspänen zugesetzt. Ein Erwärmen des Reaktionsgemisches muß durch Kühlen des Gefäßes vermieden werden. Zuerst wird 6—8 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann

wird auf dem Wasserbade bis zur vollkommenen Lösung erwärmt. Aus der Lösung wird das Zinn durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und der Sulfidniederschlag 2—3 mal ausgekocht; die Filtrate werden unter Zusatz einer Spur von Zinnchlorür eingedampft. Das Eindampfen wird so lange fortgesetzt, bis in der Flüssigkeit sich der Körper abzuscheiden beginnt. Das erhaltene Chlorhydrat wird filtriert, getrocknet und aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Das Chlorhydrat der 2,4-Diamidodiphenylamin-3'-carbonsäure ist ein sandiges, krystallinisches Pulver, das sich bei 165°—170° zersetzt. In Wasser ist es sehr leicht löslich, in Äther und kaltem Alkohol unlöslich, in heißem Alkohol löslich. Die freie Diaminosäure zersetzt sich rasch an der Luft. Das Chlorhydrat gibt folgende Reaktion: In kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos auf, beim Verdünnen mit Wasser tritt eine schwache violette Färbung ein, in kalter, konzentrierter Salpetersäure bildet es eine kirschrote Lösung, die beim Erhitzen hellgelb wird. Kalte und kochende, konzentrierte Salzsäure löst den Körper nicht; konzentrierte Natronlauge oder Ammoniak bewirken eine farblose Lösung, die beim Verdünnen mit viel Wasser gelb wird; die wäßrige oder salzsaure Lösung des Chlorhydrats zeigt mit Eisenchlorid eine kirschrote Färbung. Durch Kuppeln des diazotierten Körpers mit R-Salz entsteht ein roter Farbstoff; wird die neutrale Lösung mit Natriumnitrit versetzt, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag; die stark salzsaure Lösung ergibt, in gleicher Weise behandelt, eine rotorange Färbung; ammoniakalische Silberlösung wird reduziert.

Analyse der lufttrockenen Substanz:

0,2016 g gaben 0,3659 g CO_2 und 0,0915 g H_2O.
0,2134 g gaben 25,3 ccm N bei 14° und 756 mm.
0,5312 g gaben 0,1225 g Silberchlorid.

Berechnet für $C_{13}H_{15}O_2N_3Cl_2$:		Gefunden:
C	49,52	49,49 %
H	4,76	5,08 „
N	13,33	13,82 „
Cl	22,22	23,04 „ .

Am Schlusse meiner Arbeit fühle ich mich verpflichtet, meinem sehr verehrten Lehrer, dem Herrn Professor Dr. Suida, für seine Ratschläge und Unterweisungen meinen besten Dank auszusprechen.

Geschlossen am 20. Februar 1915.

1915. No. 6.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GENERAL LIBRARY
MAY 19 1915
Chemical Lib.

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 91.

SECHSTES HEFT.

LEIPZIG, 1915.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24,—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande ℳ 1,50, nach dem Auslande ℳ 2,50.

Inhalt.

Seite

G. Reddelien: Über Additionsprodukte der Salpetersäure und der Pikrinsäure an ungesättigte organische Verbindungen. Mit einem Anhang: Über die Konstitution des Benzols 213

Hartwig Franzen und Alfred Hanglein: Über die Bromierung von Anilin 245

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CVII. R. Frh. von Walther: Orthoameisensäureester als Alkylierungsmittel 253

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:

Geheimrat Prof. Dr. Ernst von Meyer, Dresden, Lessingstr. 6.

Über Additionsprodukte der Salpetersäure und der Pikrinsäure an ungesättigte organische Verbindungen.

Mit einem Anhang:

Über die Konstitution des Benzols;

von

G. Reddelien.

Vor einiger Zeit zeigte ich[1]), daß α,β-ungesättigte Ketone mit Salpetersäure wohlcharakterisierte Additionsprodukte geben, wie z. B. Dibenzalacetonnitrat $(C_6H_5.CH{=}CH)_2CO.HNO_3$. Wie man bisher allgemein annahm, sollte das ungesättigte Sauerstoffatom der Carbonylgruppe die Ursache der Additionsfähigkeit der Ketone gegenüber Säuren und Salzen sein. Meine weiteren Untersuchungen zeigten aber, daß neben der spezifischen Wirkung des Sauerstoffatoms ganz allgemein auch die Doppelbindung zum Zustandekommen der Additionsverbindungen sehr wesentlich ist. Durchweg geben nämlich Verbindungen, welche die ungesättigte Gruppe C=O, C=N, N=N enthalten, mit Salpetersäure zwar lockere, doch wohlcharakterisierte Additionsverbindungen. Von diesen schon zum Teil bekannten Additionsverbindungen habe ich eine größere Zahl hergestellt und im experimentellen Teil näher beschrieben, nämlich:

Benzaldehydnitrat, $C_6H_5CHO.HNO_3$, farbloses Öl.

Zimtaldehydnitrat, $C_6H_5CH{=}CH.CHO.HNO_3$, weiße Krystallmasse, Fp. 60°—61°.

Acetophenonnitrat, $C_6H_5COCH_3.HNO_3$, farbloses Öl.

Benzophenonnitrat, $(C_6H_5)_2CO.HNO_3$, weiße, ein wenig gelbliche Prismen, Fp. 30°—31°.

Fluorenonnitrat, $(C_6H_4)_2CO.HNO_3$, orangerote Nadeln, Fp. 63°—64°.

Benzilnitrat, $(C_6H_5CO)_2HNO_3$, gelbe Nadeln.

Phenanthrenchinonnitrat, $(C_6H_4CO)_2HNO_3$, rote Nadeln, Fp. 80°—83°.

Camphernitrat, $C_{10}H_{16}O.HNO_3$, weiße Krystalle, Fp. 10°—11°.

Benzophenonanilnitrat, $(C_6H_5)_2C{:}NC_6H_5.HNO_3$, hellgelbe Körner, Fp. 166°—167°.

---

[1]) Ber. 45, 2905 (1912).

Fluorenonanilnitrat, $(C_6H_4)_2C{:}NC_6H_5.HNO_3$, orangefarbene Krystalle, 136°—137°.

Azobenzolnitrat, $C_6H_5.N{:}N.C_6H_5.HNO_3$, orangerote Krystalle.

Salpetersäureadditionsprodukte bei Körpern mit Äthylenbindung C=C konnten nicht hergestellt werden. Doch ergaben sich Andeutungen für die Existenz solcher Verbindungen aus der Tatsache, daß es Kohlenwasserstoffe gibt, die Salpetersäure zu lösen vermögen, wie Benzalfluoren $(C_6H_4)_2C{=}CHC_6H_5$. Das Oxydationsvermögen, die Hygroskopizität, und die leichte Flüchtigkeit der Salpetersäure machen die Reindarstellung solcher Substanzen unmöglich. Eine der Salpetersäure sehr ähnliche starke Säure, welche die unerwünschten Eigenschaften derselben nicht besitzt, würde sich gut zur Isolierung solcher Produkte eignen. Eine solche Säure ist die Pikrinsäure $HO(NO_2)_3C_6H_2$.

In der Tat gelingt es leicht, zu den Salpetersäureadditionsprodukten der Körper mit C=O-, C=N- und N=N-Doppelbindung ganz analoge Pikrinsäureadditionsverbindungen herzustellen. Von solchen größtenteils bisher unbekannten Substanzen habe ich hergestellt:

Benzaldehydpikrat, $C_6H_5CHO.HO(NO_2)_3C_6H_2$, hellgelbe Prismen, Fp. Fp. 70°—72°.

Zimtaldehydpikrat, $C_6H_5CH:CH.CHO.HO(NO_2)_3C_6H_2$, hellgelbe Nadeln, Fp. 66°—67°.

Acetophenonpikrat, $C_6H_5COCH_3.HO(NO_2)_3C_6H_2$, gelbe Prismen, Fp. 53°.

Dibenzalacetonpikrat, $(C_6H_5CH:CH)_2CO.HO(NO_2)_3C_6H_2$, orangefarbene Krystalle, Fp. 113°—114°.

Benzophenonanilpikrat, $(C_6H_5)_2C{:}NC_6H_5.HO(NO_2)_3C_6H_2$, gelbe Krystalle, Fp. 188°—189°.

Fluorenonanilpikrat, $(C_6H_4)_2C{:}NC_6H_5.HO(NO_2)_3C_6H_2$, rote Prismen, Fp. 187°—188°.

Azobenzolpikrat, $C_6H_5N{:}NC_6H_5.HO(NO_2)_3C_6H_2$(?), rote Krystalle.

Infolge der günstigeren Eigenschaften der Pikrinsäure gelingt es nun auch, Additionsprodukte an Körper mit C=C-Bindung zu isolieren. Viele der hierher gehörigen Verbindungen sind schon in der Literatur beschrieben. Es seien genannt:

Stilbenpikrat, $C_6H_5CH{:}CHC_6H_5.HOC_6H_2(NO_2)_3$, braungelbe Nadeln, Fp. 94°—95°.

Benzolfluorenpikrat[1]), $(C_6H_4)_2C{:}CHC_6H_5.HOC_6H_2(NO_2)_3$, orangegelbe Nadeln, Fp. 115°—116°.

[1]) Thiele u. Henle, Ann. Chem. 347, 297 (1906).

Diphenylendiphenyläthylenpikrat[1]), $(C_6H_4)_2C{:}C(C_6H_5)_2.HOC_6H_2(NO_2)_3$, gelbe Nadeln, Fp. 198°.

Bisdiphenylenäthanpikrat[2]), $(C_6H_4)_2C{:}C(C_6H_4)_2HOC_6H_2(NO_2)_3$, braunrote Nadeln, Fp. 177°—178°.

Fritzsche[3]) und Berthelot[4]) haben zuerst auf die Fähigkeit der Pikrinsäure, sich mit Kohlenwasserstoffen zu verbinden, hingewiesen und seitdem ist diese Eigenschaft der Pikrinsäure häufig mit Erfolg zur Trennung und Isolierung von Kohlenwasserstoffen benutzt worden. Thiele und Henle[5]) haben zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß zwischen der Zahl der aliphatischen Doppelbindungen eines Kohlenwasserstoffes und der addierten Mole Pikrinsäure eine Beziehung besteht derart, daß in der Regel auf eine Doppelbindung ein Mol Pikrinsäure kommt. Pikrate von gesättigten Kohlenwasserstoffen sind nicht bekannt. Aromatische Doppelbindungen sind im allgemeinen weit weniger ungesättigt als aliphatische, ihre Additionsfähigkeit daher geringer. Immerhin sind auch diese zur Bildung von Additionsprodukten mit Pikrinsäure befähigt, wie die bekannten Beispiele des Benzolpikrates, Naphtalinpikrates, Anthracenpikrates u. a. beweisen. Auch ungesättigte hydroaromatische Kohlenwasserstoffe sind zur Pikratbildung befähigt, wie das Beispiel des Pinenpikrates[6]), $C_{10}H_{16}.HO.C_6H_2(NO_2)_3$, zeigt.

Die Additionsverbindungen der Salpetersäure und Pikrinsäure sind leicht veränderlich. Schon durch Lösungsmittel, z. B. Wasser, werden sie zerlegt. Die Zerlegung führt je nach der Menge des Wassers zu einem Gleichgewicht, das von beiden Seiten wohl zu erreichen ist, z. B. beim Benzaldehydnitrat:

$$C_6H_5CHO.HNO_3 + H_2O \rightleftarrows C_6H_5CHO + HNO_3.H_2O.$$

Dies erklärt, warum bei der Darstellung der Salpetersäureadditionsprodukte die Konzentration der Salpetersäure sehr genau innegehalten werden muß. Zu starke Salpetersäure nitriert die organische Verbindung unter Wasserabspaltung, zu schwache wirkt hydrolytisch spaltend auf das Additionsprodukt.

---

[1]) Kaufmann, Ber. 29, 76 (1896).

[2]) De la Harpe u. van Dorp, Ber. 8, 1049 (1875).

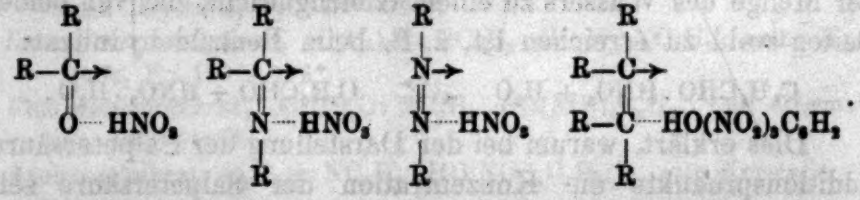
[3]) Ann. Chem. 109, 247 (1859). [4]) Bull. soc. chim. 7, 30 (1867).

[5]) Ann. Chem. 347, 295 (1906).

[6]) Lextreit, Compt. rend. 102, 555 (1886); Tilden u. Forster, Journ. Chem. Soc. 63, 1388 (1893).

Ein analoges Verhalten zeigen die Pikrate.[1]) Löst man ein Kohlenwasserstoffpikrat in einem Lösungsmittel, in dem die eine der Komponenten leicht, die andere schwer löslich ist, so wird die Verbindung ganz oder zu einem bestimmten Betrag gespalten. Die chemische Affinität ist also kleiner als das Lösungsbestreben, d. i. der osmotische Druck, oder steht in einem gut definierten Gleichgewicht zu dieser Größe. Sehr schön läßt sich dies am braunen Stilbenpikrat zeigen. In heißem absoluten Alkohol sind beide Komponenten leicht löslich. Die Lösung sieht braun aus. Beim Abkühlen krystallisiert das bei tiefer Temperatur schwer lösliche Stilben farblos aus und die Lösung entfärbt sich zu Hellgelb, der Farbe der gelösten Pikrinsäure. In Chloroform ist das Löslichkeitsverhältnis umgekehrt, aber nicht so verschieden. Deshalb bleibt die braune Farbe des Pikrats auch bei tieferer Temperatur beständig; doch schließlich krystallisiert unter Entfärbung der Lösung die Pikrinsäure (fast) farblos aus, während Stilben in Lösung bleibt. Man muß deshalb bei der Darstellung von Kohlenwasserstoffpikraten darauf bedacht sein, das Lösungsmittel mit beiden Komponenten zu sättigen, ein Umstand, auf den Berthelot[2]) schon hingewiesen hat.

Die Konstitution der Additionsverbindungen der Salpetersäure und Pikrinsäure läßt sich, wie ich glaube, im Anschluß und weiteren Ausbau der so fruchtbaren Pfeifferschen Halochromietheorie[3]) folgendermaßen darstellen:



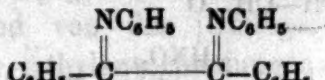
Die Säure verbraucht einen gewissen Affinitätsbetrag des Atoms, an dem sie sitzt; daher wird an dem bezüglich der Doppelbindung benachbarten Atom ein gewisser Affinitätsbetrag frei (durch den Pfeil angedeutet).

Eine auffallende Veränderung in der Stabilität der Additionsprodukte tritt ein, wenn die addierende Doppelbindung mit

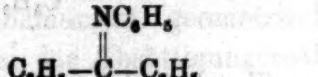
---

[1]) Vgl. Behrend, Z. phys. Chem. **10**, 278 (1892).
[2]) A. a. O.
[3]) Ann. Chem. **376**, 285 (1910) und **383**, 92 (1911).

einer zweiten in konjugiertem Verhältnis steht. Ist diese eine C=O- oder eine C=N-Gruppe, so wird die Stabilität verringert, das heißt die Verbindung wird durch Wasser leichter zerlegt (d. h. weiter aufgespalten) und ebenso beim Aufheben im Schwefelsäureexsiccator leichter zersezt als die entsprechende Verbindung mit einfacher Doppelbindung. Benzophenonnitrat ist einen halben Tag, Florenonnitrat fast zwei Tage lang im Exsiccator haltbar. Benzilnitrat dagegen zersetzt sich sofort Phenanthrenchinonnitrat hält sich kaum eine halbe Stunde lang. Ganz analog sind Säureadditionsprodukte des Benzildianils,



Benzildianil



Benzophenonanil

unbeständiger als die des Benzophenonanils, wie schon früher[1]) mitgeteilt.

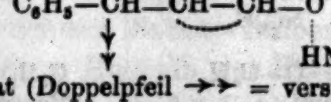
Ist die zweite Doppelbindung jedoch eine Kohlenstoffdoppelbindung, handelt sich also um Verbindungen, welche die Gruppe O=C—C=C, N=C—C=C oder C=C—C=C enthalten, so wird die Stabilität der Additionsprodukte ganz ungemein erhöht. Während das Nitrat und Pikrat des Benzaldehyds nur einige Stunden lang beständig sind, halten sich die analogen Verbindungen des Zimtaldehyds wochenlang unverändert. Ganz analoge Unterschiede befinden sich zwischen den Additionsprodukten des Acetophenons und Benzophenons gegenüber denen des Benzalacetons, Benzalacetophenons und Dibenzalacetons.[2]) Ebenso sind die Säureadditionsprodukte des Benzaldehydanils[3]), $C_6H_5CH{=}NC_6H_5$, weit unbeständiger als die des Zimtaldehydanils[4]), $C_6H_5CH{=}CH{-}CH{=}NC_6H_5$, und Dypnonanils[5]), $C_6H_5(CH_3)C{=}CH{-}(C_6H_5)C{=}NC_6H_5$. Und ebenso ist das Pikrat des Stilbens, $C_6H_5CH{=}CHC_6H_5$, weit zersetzlicher als das Pikrat des Diphenylbutadiens[6]), $C_6H_5CH{=}CH.CH{=}CHC_6H_5$. Der Affinitätsunterschied zwischen der O=C—C=O-Gruppe, der C=O-Gruppe und der C=C—C=O-Gruppe läßt sich ganz gut zahlenmäßig dartun, wenn man die Salpetersäureadditionsverbindungen mit der gleichen Menge verdünnter Sal-

[1]) Ber. 47, 1362 (1914). [2]) Ber. 45, 2906 (1912).
[3]) Ber. 35, 988 (1902); Gazz. chim. 30, II, 309 (1900).
[4]) Ber. 16, 1665 (1885); 17, 2118 (1886); Gazz. chim. 36, II, 98 (1906).
[5]) Ber. 47, 1362 (1914). [6]) Ann. Chem. 347, 305 (1906).

petersäure (d = 1,323) bei 15° behandelt. Die Nitrate werden dann zu einem bestimmten Betrag hydrolysiert, und zwar

$C_6H_5COCOC_6H_5.HNO_3$	zu	ca. 70 %
$C_6H_5COC_6H_5.HNO_3$	zu	84 „
$C_6H_5CO.CH:CH.C_6H_5.HNO_3$	zu	6 „ .

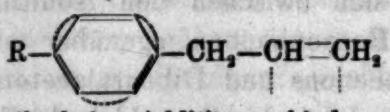
Die benachbarte Kohlenstoffdoppelbindung übt also gleichsam einen konservierenden Einfluß aus. Die Konstitution solcher Verbindungen läßt sich in Anlehnung an Thieles und Staudingers Vorstellungen am besten folgendermaßen ausdrücken:



Zimtaldehydnitrat (Doppelpfeil ⇉ = verstärkter Partialvalenz).

Staudinger[1]) hat nämlich darauf hingewiesen, daß die Partialvalenzen bei Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen an den Enden in verstärktem Maße auftreten müßten. Das erklärt den festeren Zusammenhalt der Additionsprodukte.

Auch einige Beobachtungen von Bruni und Tornani[2]) und von Thiele und Henle[3]) werden hierdurch erklärt. Diese Forscher zeigten nämlich, daß ungesättigte aromatische Kohlenwasserstoffe nur dann leicht mit Pikrinsäure eine Additionsverbindung liefern, wenn die Doppelbindungen der Seitenkette dem Phenyl benachbart sind:



gibt keine Additionsverbindung — gibt Additionsverbindung.

Bei einer einzeln stehenden Doppelbindung ist offenbar die Affinität der Partialvalenzen noch zu gering, um eine unter gewöhnlichen Umständen stabile Additionsverbindung zu bewerkstelligen. Es bedarf zu diesem Zwecke erst der Verstärkung durch konjugierte Doppelbindungen.

Auch die geringe, doch deutlich vorhandene Additionsfähigkeit des Benzols, Naphtalins, Anthracens ist auf das

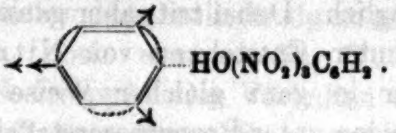
---

[1]) Staudinger u. Kon, Ann. Chem. 384, 55 (1I11); Staudinger, „Die Ketene“ S. 108ff. Stuttgart 1912. Vgl. Thiele, Ann. Chem. 306, 102 Anm. (1899).

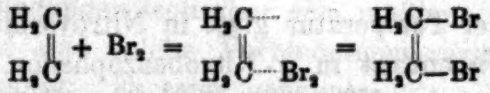
[2]) Atti R. Acad. Lincei [5] 13, II, 184 (1904); Chem. Centralbl. 1904, II, S. 954.

[3]) Ann. Chem. 347, 295 (1906).

Vorhandensein konjugierter Doppelbindungen zurückzuführen. Benzolpikrat läßt sich demnach folgendermaßen formulieren:



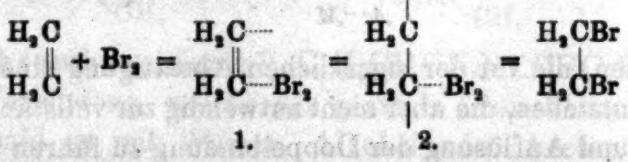
Eine den Konstitutionsformeln dieser Pikrate ganz ähnliche Formel hat kürzlich Reich[1]) für Additionsprodukte von Halogenen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe vorgeschlagen. Auf Grund geistvoller Überlegungen gelangt dieser Forscher ausgehend von den Umlagerungserscheinungen geometrisch-isomerer Äthylenverbindungen dazu, bei der Absättigungsreaktion einer Kohlenstoffdoppelbindung durch Brom ein Zwischenprodukt[2]) anzunehmen:



Offenbar ist diese Zwischenverbindung ein vollkommenes Analogon zu den oben beschriebenen Salpetersäure- und Pikrinsäureverbindungen. Eine schließliche vollständige Addition, wie beim Brom, tritt nun allerdings bei der Pikrinsäure nicht ein, weil das Pikrinsäuremolekül sich dann erst spalten müßte

[1]) Ber. 46, 3731 (1913); dies. Journ. [2] 90, 177 (1914).

[2]) Reich glaubt allerdings noch ein zweites Zwischenprodukt annehmen zu müssen, das aus dem ersten Zwischenprodukt durch Aufspaltung der Doppelbindung entsteht:

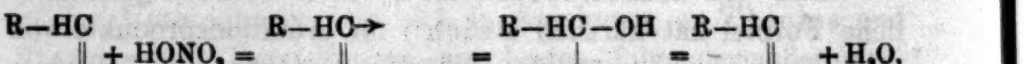


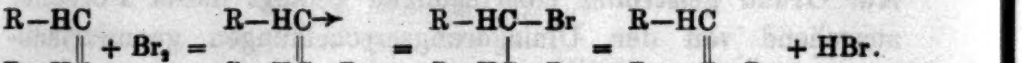
1. 2.

Dieses zweite Zwischenprodukt soll die bei der Anlagerung von Halogen häufig beobachtete Umlagerung in die Trans-Form erklären.

Nach meinem Dafürhalten ist eine solche Annahme nicht nötig. Nach Werners Anschauungen (Werner, Lehrbuch der Stereochemie S. 224, Jena 1904) genügt es, um die Drehung in die Trans-Form herbeizuführen, daß die Doppelbindung „geschwächt" wird und zwar so weit, bis das Hemmnis, das der spontanen Drehung entgegensteht, gerade überwunden wird. Eine gänzliche Auflösung der Doppelbindung braucht nicht einzutreten [vgl. Emil Fischer, Ann. Chem. 381, 139 (1911)]. Das Formelbild für das erste Zwischenprodukt stellt nun eine solche geschwächte Doppelbindung dar [vgl. Pfeiffer, Ann. Chem. 373, 93 Anm. (1911)].

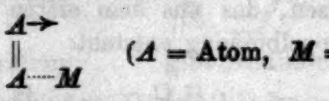
und dieser Spaltung ein zu großer Widerstand entgegensteht. Bei der Salpetersäure jedoch ist eine ganz gleichartige schließliche Addition möglich. Dabei tritt aber ganz allgemein Wasserabspaltung ein unter Entstehung von Nitroverbindungen, ein Vorgang, der in ganz gleicher Weise bei den Kohlenwasserstoffdibromiden unter Bromwasserstoffabspaltung sich vollziehen kann:





In der Tat gehen die oben beschriebenen Salpetersäureverbindungen beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur glatt in Nitroverbindungen über, z. B. Benzophenonnitrat in p-Nitrobenzophenon. (Dabei tritt eine Wanderung der Nitrogruppe von der Seitenkette in den Kern ein, ein Vorgang, der sehr häufig beobachtet ist.)

Um nun diese Additionsverbindungen der Salpetersäure, Pikrinsäure und der Halogene als einheitliche Körperklasse zu charakterisieren, zu der eine ganze Reihe wohldefinierter chemischer Substanzen gehört, schlage ich vor, sie mit einem gemeinsamen Namen zu belegen und „Vorverbindungen" zu benennen. Unter Vorverbindungen sind also Molekülverbindungen



(*A* = Atom, *M* = Molekül)

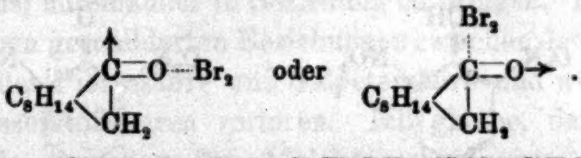
zu verstehen, die vor der eigentlichen Absättigung einer Doppelbindung entstehen, die aber nicht notwendig zur vollständigen Absättigung und Auflösung der Doppelbindung zu führen brauchen.

Vergleicht man nun die Doppelbindungen C=N, C=O, N=N und C=C, so findet man, daß die Additionsfähigkeit, also die Ungesättigtheit und damit die Fähigkeit, Vorverbindungen (mit Säuren und Salzen) zu bilden, am größten bei der C=N-Gruppe ist, groß auch bei der C=O-Gruppe, gering bei der N=N-Gruppe und am geringsten bei der C=C-Gruppe. So sind die Pikrate der Anile und Aldehyde bei weitem beständiger als die Kohlenwasserstoffpikrate. Betrachten wir nun weiterhin das Bestreben der Doppelbindungen, Moleküle unter

Auflösung der zweifachen Bindung vollständig zu addieren, so tritt eine umgekehrte Anordnung der Gruppen auf. Die C=C-Gruppe neigt am meisten dazu, vollständig zu addieren, weniger die N=N-Gruppe, noch weniger die C=O-Gruppe, am wenigsten die C=N-Gruppe. Das Verhalten der betreffenden ungesättigten Verbindungen gegen Salpetersäure läßt das gut erkennen. Wie weit es sich dabei um Gleichgewichte oder um Reaktionsgeschwindigkeitsphänomene handelt, ist noch nicht klar und bedarf erst einer eingehenden Untersuchung. Jedenfalls scheint mir das Additionsbestreben unter Bildung von Vorverbindungen im umgekehrten Verhältnis zum Additionsbestreben unter Auflösung der Doppelbindungen zu stehen, und daraus müßte man folgern, daß molekulare Halogenadditionsprodukte an C=O- und C=N-Verbindungen und event. auch an N=N-Verbindungen isolierbar sein müßten.

In der Tat sind solche Verbindungen existenzfähig und auch schon bekannt. Es seien genannt:

Bibromcampher[1]), $C_{10}H_{16}O.Br_2$, eine orangefarbene Verbindung, die an der Luft unter Hinterlassung von Campher rasch das gesamte Brom entweichen läßt. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr geht die Verbindung in Monobromcampher und Bromwasserstoff über. Die Konstitutionsformel dieser Verbindung ist nach obigen Betrachtungen folgende:



Tetrabrombenzalazin[2]), $C_6H_5CH{=}N.N{=}CHC_6H_5.2\,Br_2$, eine rote Verbindung, welche das gesamte Brom überaus leicht abgibt, sobald es mit Wasser, Alkohol oder Aceton in Berührung kommt. Das Benzalazin selbst ist hellgelb.

Azobenzolperbromide[3]), rote Verbindungen von nicht ganz sicher ermittelter Zusammensetzung (1—3 Mol Br_2 auf 1 Mol Azobenzol), die an der Luft oder beim Behandeln mit Wasser das ganze Brom unter Hinterlassung von Azobenzol

---

[1]) Laurent, Berzelius' Jahresbericht 21, 353; Th. Swarts, Jahresbericht 1862, S. 462.

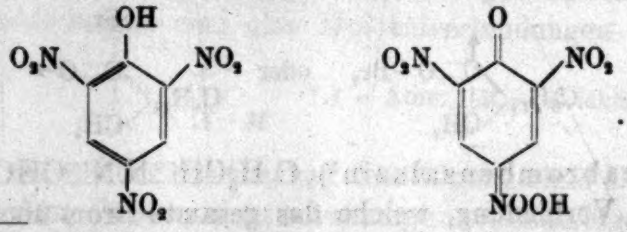
[2]) Curtius u. Quedenfeld, dies. Journ. [2] 58, 372 (1898).

[3]) Werigo, Ann. Chem. 165, 212ff. (1873).

abgeben und bei längerem Stehen in verschlossenen Gefäßen allmählich in p-Dibromazobenzol übergehen.

Vielleicht gehören hierher auch die von Hantzsch und Denstorff[1]) beschriebenen sehr dunklen „Perbromide" des p-Diäthoxystilbens, $C_2H_5OC_6H_4CH:CHC_6H_4OC_2H_5$, p-Diäthoxynaphtostilbens und ähnlicher Stilbene, welche rasch in die farblosen normalen Bromide übergehen. Die Autoren schreiben freilich dem Sauerstoff die Additionswirkung zu, da die nicht äthoxylierten Verbindungen die Erscheinung nicht zeigen. Bedenkt man aber, daß die Pikrate der einfachen Stilbene weit unbeständiger als die der äthoxylierten sind[2]), kann man vielleicht auf analoge Konstitution schließen.[3])

Nach den Pfeifferschen Anschauungen, die als Grundlage für die bisherigen Betrachtungen dienten, müssen alle hier beschriebenen Vorverbindungen eine mehr oder minder starke Halochromie zeigen. Tatsächlich wird eine solche Farbvertiefung überall beobachtet. Auch die Pikrate der Kohlenwasserstoffe zeigen diese Farbvertiefung. So ist Benzalfluorenpikrat (s. o.) gelbrot, während die beiden Komponenten für sich farblos sind. Es fragt sich allerdings, von welcher Form der Pikrinsäure sich die Kohlenwasserstoffpikrate ableiten, von der farblosen benzoiden oder gelben chinoiden Form[4])



---

[1]) Ann. Chem. **349**, 1 ff. (1906).

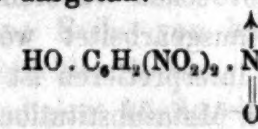
[2]) Vgl. Elbs, dies. Journ. [2] **47**, 57 und 72 (1893).

[3]) Nachschrift bei der Korrektur: Die inzwischen von Busch u. Dietz [Ber. **47**, 3277 (1914)] in einer glänzenden Experimentaluntersuchung entdeckten intensiv gelben Sauerstoffadditionsprodukte der farblosen Hydrazone möchte ich auch als Vorverbindungen ansehen und demgemäß folgendermaßen formulieren:

[4]) Hantzsch, Ber. **39**, 1084 (1906); vgl. Stepanow, Ann. Chem. **373**, 219 (1910).

Das sehr hellgelbe Benzolpikrat und das Benzaldehydpikrat scheinen für die benzoide Form zu sprechen. Die chinoide Form dagegen, welche die Ähnlichkeit mit Salpetersäure recht deutlich hervortreten läßt, erklärt die sehr intensive Farbvertiefung bei manchen Kohlenwasserstoffen, wie Stilben. Andererseits bringt aber nach den Erfahrungen bei den Triphenylmethylverbindungen das Auftreten von dreiwertigen Kohlenstoffatomen sehr intensive Farbvertiefungen hervor. Die Farbe der Halochromieverbindungen beruht aber nach Pfeiffers Anschauungen[1]) auf dem Vorhandensein von mehr oder minder dreiwertigen Kohlenstoffatomen. Es bedarf erst weiterer Untersuchungen, um diese Frage zu klären.

Kürzlich hat nun Pfeiffer in einer schönen Arbeit über Chinhydrone[2]) im Anschluß an eine frühere Arbeit von Werner[3]) noch eine dritte Möglichkeit für die Formulierung der Kohlenwasserstoffpikrate dargetan:



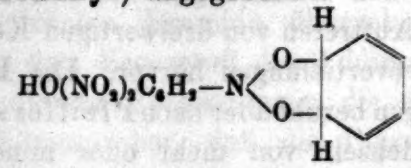
Die Ableitung dieser Formel von den Chinhydronen ist sehr einleuchtend. Außerdem gestattet diese Formulierung, die farbigen Molekülverbindungen aller Nitrokörper (auch des Tetranitromethans) miteinander in Beziehung zu bringen. Doch gehen dabei die oben geschilderten Beziehungen zwischen den Additionsprodukten der Pikrinsäure und Salpetersäure und weiterhin der Halogenwasserstoffsäuren verloren. Ich glaube, daß deutliche Unterschiede zwischen den Molekülverbindungen der Nitrokohlenwasserstoffe und der Pikrinsäure vorhanden sind, die schließlich darauf zurückzuführen sind, daß Pikrinsäure zu den stärksten Säuren gehört, während die Nitrokohlenwasserstoffe nur sehr schwache Säuren sind. Die Additionsverbindung z. B. des Trinitrobenzols und Trinitrotoluols mit Benzol[4]) ist weit unbeständiger als Benzolpikrat. Umgekehrt gibt Trinitrobenzol eine gegen Lösungsmittel ziemlich beständige Anlagerungsverbindung mit Azobenzol; das Pikrat dagegen ist so unbeständig, daß es für sich schon zerfällt. Wegen der Sondernatur der

---

[1]) Ann. Chem. **376**, 294 (1910). [2]) Ann. Chem. **404**, 13 (1914).
[3]) Ber. **42**, 4324 (1909). [4]) Hepp, Ann. Chem. **215**, 375 (1882).

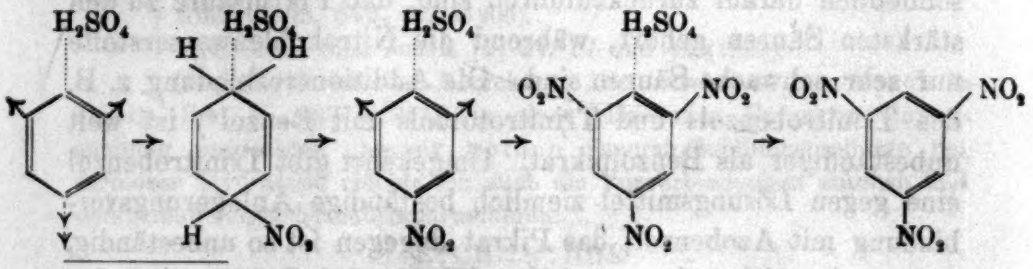
Pikrinsäure darf man, glaube ich, den Pikraten eine andere Formel zuerteilen als den Derivaten der Nitrokohlenwasserstoffe; ich bekenne allerdings, daß das Beweismaterial dafür vorläufig sehr gering ist und notwendig der Vervollständigung bedarf.

Noch eine vierte Formulierung der Kohlenwasserstoffpikrate hat Ostromisslensky[1]) angegeben:



Die Formel läßt aber die intensive Farbvertiefung bei der Pikratbildung ganz unerklärt.

Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß die Vorverbindungen für das Problem der Orientierung im Benzolkern von Bedeutung sein können. Die Ortho- und Parasubstitution ist nach den Thieleschen Vorstellungen[2]), die besonders von Holleman[3]) ausgearbeitet worden sind, sehr einleuchtend. Schwierig zu interpretieren ist dagegen die verhältnismäßig kleine Zahl von Metasubstitution. Eine neue Erklärung läßt sich mit Hilfe der Vorverbindungen geben: Trägt man z. B. bei der Nitrierung von Benzol den Kohlenwasserstoff in das Nitriergemisch ein, so ist anzunehmen, daß sich erst eine Vorverbindung des Benzols mit Schwefelsäure (oder Salpetersäure) bildet, welche an den Ortho- und Parastellen zur Haftstelle der Schwefelsäure freie Affinitätsbeträge aufweist. Hier addiert sich die Nitrogruppe, während das Hydroxyl zur Schwefelsäure geht und dort Wasser bildet. Beim Behandeln mit Wasser wird die Vorverbindung zerstört und man erhält Nitro-, Dinitro- und Trinitrobenzol:



[1]) Dies. Journ. [2] 84, 495 (1911).

[2]) Ann. Chem. 306, 128 (1899).

[3]) Holleman, Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern S. 476 ff., Leipzig 1910.

Anhang: Über die Konstitution des Benzols.

Die vorangegangenen Betrachtungen hatten gezeigt, daß Pikrinsäure sich an die verschiedenartigsten Doppelbindungen unter Bildung von Additionsprodukten anlagern kann. Man kann Pikrinsäure geradezu als ein Reagenz auf Doppelbindung betrachten. Benzol liefert nun auch ein Pikrat und demnach muß das Benzol auch Doppelbindungen enthalten. Wenn wir uns nun das in letzter Zeit experimentell gefundene Tatsachenmaterial vergegenwärtigen, scheint es in der Tat berechtigt zu sein, von wirklichen Doppelbindungen im Benzol zu sprechen.

Die drei einfachsten Hinweise auf Doppelbindungen sind das Verhalten 1. gegen Halogen, 2. gegen Sauerstoff, 3. gegen Wasserstoff. Alle drei Reaktionen sprechen nun deutlich für das Vorhandensein von Doppelbindungen im Benzol. Wenn dies bisher nicht genügend gewürdigt wurde, so liegt das daran, daß einerseits eine Reihe von katalytischen Wirkungen das Tatsachenbild verschleiert hat, daß andererseits aus der Reaktionsgeschwindigkeit häufig ein Schluß auf die Größe der Affinität gezogen ist, ein Schluß, der jedoch nur mit einiger Vorsicht angewendet werden darf. Streng genommen ist dieser Schluß sogar eigentlich unzulässig, denn die Reaktionsgeschwindigkeit ist nicht proportional der Affinität, sondern[1])

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{Affinität}}{\text{Chem. Widerstand}}.$$

Der chemische Widerstand ist nun freilich etwas ganz Unbekanntes.[2]) Die Gleichung soll auch nur aussagen, daß

---

[1]) Nernst, Theoretische Chemie, 7. Aufl., S. 705; Dimroth, Ann. Chem. 377, 127 (1910); O. C. M. Davis, Z. phys. Chem. 78, 353 (1912).

[2]) Eine Möglichkeit, auf experimentellem Wege einen näheren Einblick in die Natur dieses Widerstandes zu gewinnen, hat kürzlich Davis (a. a. O.) angegeben. Eine molekularkinetische Vorstellung vom chemischen Widerstand ergibt sich vielleicht aus der bekannten Annahme, nach der die Geschwindigkeit einer Reaktion durch die Zahl der Molekülzusammenstöße pro Zeiteinheit ausgedrückt wird. Nimmt man an, daß nur ein bestimmter Teil im Molekül, eine kleine Atomgruppe, die eigentliche Reaktion veranlaßt (und das ist nach den organischen Formelbildern sehr plausibel), so können nur die Zusammenstöße wirksam sein, die diese Stelle treffen. Der gesamte andere Teil des Moleküls wirkt dann als Hemmnis. Bei Temperaturerhöhung wird erstens die Zahl der

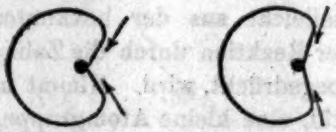
die Reaktionsgeschwindigkeit außer von der Affinität noch von einem zweiten hemmenden Faktor abhängig ist. Daß eine direkte Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität nicht bestehen kann, geht schon aus der Existenz von Katalysatoren hervor, welche ein und derselben Reaktion die verschiedensten Geschwindigkeiten erteilen können, ohne die Affinitätsverhältnisse wesentlich zu ändern.

Bei strenger Anwendung der Gleichung würde nun aber ein großer Teil der in der organischen Chemie mit so großem Erfolge angewendeten Konstitutionsbeweise in der Luft schweben. Denn aus der Leichtigkeit oder umgekehrt der Schwierigkeit, mit der eine Reaktion eintritt, ist häufig auf die Affinitätsgröße und weiterhin auf die Valenzverteilung geschlossen. Wenn gesagt wird, zwei Substanzen reagieren leicht miteinander, so weiß man nicht, ob das heißen soll: die Reaktion verläuft rasch, oder: das Gleichgewicht liegt zugunsten des Reaktionsproduktes. Gewöhnlich wird nur das erste gemeint, ein Maß für die Affinität ist aber nur das zweite. Die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht erreicht wird, ist nach obiger Gleichung für die Beurteilung der Affinitätsverhältnisse ohne Bedeutung.

Nun zeigen aber zweifellos kleinere Gruppen organischer Körper (homologe Reihen z. B.) in ihren Eigenschaften weitgehende Übereinstimmung, so daß man schließen darf, daß auch der Widerstand, den sie gegen ein und dasselbe Reagens unter nämlichen Umständen leisten, gleich sein wird. In solchem

---

Zusammenstöße größer, zweitens gewinnt durch die Eigenschwingung des Moleküls die reagierende Atomgruppe, das „Reaktionszentrum" (Hirniak, Chem. Centralbl. 1914, I, S. 5) mehr freien Raum, d. h. der günstige Winkel für die auftreffenden anderen Moleküle wird größer, das Hemmnis also geringer. So ließe sich verstehen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei Temperatursteigerung so bedeutend anwächst. Bildlich ausgedrückt:



Der schwarze Fleck bedeutet das Reaktionszentrum.

bei tiefer bei höherer Temperatur.

Die ganze Vorstellung ist natürlich nichts anderes als eine Erweiterung von dem bekannten Begriff „Sterische Hinderung".

Fall wird man allerdings mit einiger Wahrscheinlichkeit einen Schluß auf die Affinität ziehen dürfen. Die Benzolhomologen bilden eine solche Gruppe. Die Homologen sind aber bekanntlich unter sich viel ähnlicher als dem Benzol. Letzteres als Anfangsglied einer homologen Reihe bildet, wie so häufig in der organischen Chemie, eine einsame Größe. Es ist daher erklärlich, wenn das Benzol in seinen Reaktionen eine gewisse Sonderstellung einnimmt. Folgende Ausführungen sollen aber zeigen, daß man trotzdem nicht auf Abwesenheit von Doppelbindungen im Benzol zu schließen braucht.

1. Verhalten des Benzols gegen Halogen. Da aliphatische Doppelbindungen rasch Halogen addieren, Benzol aber nicht, hat man die Abwesenheit von Doppelbindungen im Benzol gefolgert. Luther und Goldberg[1]) haben aber gezeigt, daß die Reaktionslosigkeit des Benzols durch die antikatalytische Wirkung der Luft vorgetäuscht wird. Sauerstoffreies Benzol addiert im Licht fast momentan 6 Atome Chlor. Gegen Brom verhält es sich ebenso.[2]) Im Dunkeln verläuft die Reaktion sehr langsam; aber das ist bei allen Körpern mit reinen Kohlenstoffdoppelbindungen auch der Fall.[3]) Die sehr starke Beschleunigung der Halogenaddition an Kohlenstoffdoppelbindungen im Licht ist überhaupt eine allgemeine Erscheinung. Die Bromaddition an Äthylen[4]), Crotonsäure, Zimtsäure[5]) u. a. zeigen das deutlich. Auch die Sauerstoffhemmung bei Halogenaddition im Licht ist bei aliphatischen Doppelbindungen beobachtet. Stobbe[6]) zeigte dies für die Jodaddition der Fulgide, Bruner[7]) wies auf das analoge Verhalten bei der Bromierung von Toluol und Zimtsäure hin. Im allgemeinen zeigen die aliphatischen Kohlenstoffdoppelbindungen bezüglich der Additionsgeschwin-

[1]) Z. phys. Chem. 56, 43 (1906).

[2]) Nach freundlicher Privatmitteilung von Herrn Prof. Luther.

[3]) K. H. Meyer u. Lenhardt, Ann. Chem. 398, 67 (1913); Bauer u. Moser, Ber. 40, 919 (1907).

[4]) Vgl. Henle, Anleitung für das org. präparat. Praktikum S. 33. Leipzig 1909.

[5]) Sudborough u. Thomas, Journ. Chem. Soc. 97, 715 2450 (1910); Plotnikow, Z. phys. Chem. 78, 296, 577 (1912).

[6]) Vgl. Reddelien, Diss. S. 45, Leipzig 1908.

[7]) Bruner u. Lahocinsky, Chem. Centralbl. 1910, I, S. 23; 1911, II, S. 725; Bruner, Z. Elektrochem. 19, 557 (1913).

digkeit der Halogene alle möglichen Abstufungen. Eine Zusammenstellung darüber hat Bauer[1]) gegeben. Benzol zeigt danach keine Besonderheit; man kann nur sagen, daß die Kohlenstoffdoppelbindungen im Benzol zu den bezüglich der Geschwindigkeit träge reagierenden, aber doch deutlich aktionsfähigen Doppelbindungen gehören. Bezüglich des Gleichgewichts gibt es aber nun noch aliphatische Doppelbindungen, die weit gesättigter sind als die Benzoldoppelbindungen. Sie addieren das Brom im Licht nur zu einem bestimmten Betrag (stationären Zustand), spalten das Brom im Dunkeln zu einem Teil wieder ab (Gleichgewicht), z. B. Phenylzimtsäurenitril[2]) u. a. Benzol dagegen nimmt im Licht rasch 6 Atome Halogen vollständig auf. — Nach alledem scheint mir das Verhalten des Benzols gegen Halogene nicht gegen, sondern für die Existenz von wirklichen Doppelbindungen zu sprechen.

2. Verhalten des Benzols gegen Sauerstoff. Wie die glänzenden Arbeiten von Harries gelehrt haben, ist das Ozon ein typisches Reagens auf Doppelbindungen. Die Bildung des Benzoltriozonids[3]) und die weitere Aufspaltung zu Glyoxal bildet daher, wie man schon oft mit Recht betont hat, einen der sichersten Beweise für die Anwesenheit von Doppelbindungen im Benzol. Auch die Oxydation mit Kaliumpermanganat (Baeyers[4]) Reagens), die beim Benzol zwar langsamer verläuft als bei den ungesättigten Körpern mit aliphatischer Doppelbindung, spricht nicht für die Abwesenheit von Doppelbindungen. Zunächst kann die Geschwindigkeit der Permanganatreaktion sehr stark verändert werden durch die katalytische Wirkung des Braunsteins.[5]) Ferner verläuft die Benzoloxydation, wie Wieland[6]) gefunden hat, bei starken sauren Permanganatlösungen doch sehr schnell gegenüber der Oxydation gesättigter Kohlenwasserstoffe, wie Cyklohexan. Hier möchte ich bemerken, daß man auch mit verdünnten alkalischen Permanganatlösungen

---

[1]) Ber. 37, 3317 (1904); dies. Journ. [2] 72, 201 (1905).

[2]) Bauer u. Moser, Ber. 40, 918 (1907); Bauer, dies. Journ. [2] 72, 201 (1905).

[3]) Harries u. Weiß, Ber. 37, 3431 (1904); Harries, Ann. Chem. 343, 335 (1905).

[4]) Ann. Chem. 245, 146 (1888).

[5]) Wieland, Ber. 40, 4271 (1907). [6]) Ber. 45, 2616 (1912).

diesen Unterschied leicht zeigen kann, da die Reaktion sehr lichtempfindlich ist. In intensivem Sonnenlicht oxydiert eine $^1/_{1000}$ n-Permanganatlösung das Benzol vollständig innerhalb weniger Stunden, während die gleiche Lösung im Dunkeln in einigen Tagen sich nur wenig verändert.[1]) Cyklohexan (nach Sabatiers Verfahren hergestellt) wird im Licht durch Permanganat innerhalb der gleichen Zeit fast gar nicht verändert. Auch bei zerstreutem Tageslicht macht sich der Unterschied deutlich bemerkbar. — Das Benzol reagiert also mit oxydierenden Mitteln zwar langsam, aber nicht wesensverschieden von Körpern mit aliphatischen Doppelbindungen.

3. Verhalten des Benzols gegen Wasserstoff. Die neueren allgemeinen Reduktionsmethoden mit Hilfe von gasförmigem Wasserstoff und Nickel, Platin und Palladium als Katalysatoren schienen anfangs beim Benzol zu versagen und dadurch dem Kohlenwasserstoff eine gegensätzliche Stellung zu den leicht reduzierbaren ungesättigten aliphatischen Substanzen zu geben. Bald wurde aber entdeckt, daß die Reaktionslosigkeit des Benzols nur durch die antikatalytische Wirkung geringer Mengen Thiophen vorgetäuscht wurde.[2]) Absolut reines Benzol nimmt sogar sehr rasch und vollständig Wasserstoff auf. Über Nickel[3]) beginnt die Absorption schon bei 70°. Über Platin[4]) und Palladium[5]) vollzieht sie sich rasch schon bei Zimmertemperatur. — So spricht also auch das Verhalten gegen

---

[1]) 500 ccm $^1/_{1000}$ n-Permanganatlösung wurden mit 10 ccm 2/1 n-Sodalösung versetzt, dann in zwei gleiche Hälften geteilt und jede Hälfte mit je 15 Tropfen Benzol (thiophenfrei) versetzt. Bei intensivem Sonnenlicht (Juli) wurde die belichtete Lösung innerhalb 6 Stunden (es wurde alle halbe Stunden geschüttelt) vollständig entfärbt. Dabei verschwand das Benzol. Die andere im Dunkeln aufbewahrte Lösung zeigte bei gleichem Schütteln nach 3 Tagen erst geringe Braunsteinfärbung. Sonst war sie unverändert. Bei zerstreutem Tageslicht (helles Fenster, November) war bei gleichen Lösungen die Oxydation in 6 Tagen vollständig. Die Dunkellösung war nach 3 Wochen noch rot.

[2]) Sabatier u. Senderens, Compt. rend. 132, 211 (1901); Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie S. 53, Leipzig 1914; Willstätter u. Hatt, Ber. 45, 1471 (1912).

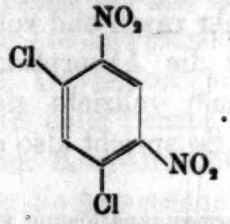
[3]) Sabatier, Die Katalyse S. 81.

[4]) Willstätter u. Hatt, a. a. O.; Lunge u. Akunoff, Z. anorg. Chem. 24, 191 (1900).

[5]) Wieland, Ber. 45, 2617 (1912).

Wasserstoff nicht gegen, sondern für die Doppelbindungen im Benzol.

Außer diesen drei hauptsächlichen Reaktionen auf Kohlenstoffdoppelbindungen finden wir in der Litteratur noch mehrere andere Hinweise auf die Existenz von Doppelbindungen im Benzol, wie die Färbung mit Tetranitromethan[1]), die Reaktion mit Diazoessigester[2]), das Auftreten einer sogenannten „aktiven" Doppelbindung bei Substitution von OH oder NH_2[3]), das Verhalten gegen Nitriergemisch, die Fähigkeit bis zu 3 Mol Chlorwasserstoff zu lösen[4]), die Addition von 3 Mol ClOH analog den ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen[5]), die Molekularrefraktion[6]), die magnetische Rotation im Vergleich zum Hexatrien[7]) u. a. Dagegen ist der „expeximentelle Beweis für die Kekulésche Benzolformel" von Borsche und Bahr[8]) nach meiner Ansicht kein Beweis für dieselbe, so hübsch und originell die Überlegung auch ist, die die Verfasser angestellt haben. Die Autoren haben Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit (d. i. hier Reaktionsgeschwindigkeit) der beiden Chloratome im 1,3-Dinitro-4,6-dichlorbenzol festgestellt:



Das erste Chloratom wird sehr rasch substituiert, das zweite ziemlich langsam. Lediglich aus Reaktionsgeschwindigkeiten, nicht aus Gleichgewichten, wird nun auf die Affinitätsverhältnisse geschlossen. Der chemische Widerstand in der

---

[1]) Werner, Ber. 42, 4324 (1909); Ostromisslensky, Ber. 43, 197 (1910); dies. Journ. [2] 84, 489 (1911).

[2]) Buchner u. Curtius, Ber. 18, 2377 (1885); Braren u. Buchner, Ber. 34, 988 (1901).

[3]) K. H. Meyer u. Lenhardt, Ann. Chem. 398, 72 (1913).

[4]) Vorländer, Ann. Chem. 341, 30 (1905).

[5]) Carius, Ann. Chem. 124, 265 (1862); 126, 195 (1863); 136, 323 (1865).

[6]) Brühl, Ann. Chem. 220, 229 (1880); Ber. 40, 878 (1907); vgl. Eisenlohr, Spektrochemie organ. Verbindungen S. 102 ff., Stuttgart 1912.

[7]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 91, 807 (1907).

[8]) Ann. Chem. 402, 81 (1914).

ursprünglichen und in der monosubstituierten Verbindung wird stillschweigend als gleich angenommen. Dafür liegt aber gar kein Grund vor. Im Gegenteil, die Erfahrungen, die man beim Chlorieren von Essigsäure, Aceton, Toluol, beim Nitrieren von Phenolen und bei mehrwertigen Fettalkoholen, und bei vielen anderen Substitutionsreaktionen gemacht hat, zeigen immer, daß sich der chemische Widerstand nach dem Eintritt eines Substituenten ändert und meist den Eintritt eines zweiten und dritten Substituenten erschwert.[1]) Die Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten, die Borsche und Bahr gefunden haben, brauchen deshalb mit der Benzolformel überhaupt nichts zu tun zu haben. —

Der beste Ausdruck für das Benzol scheint mir nach alledem die erste Thielesche[2]) Formel zu sein:

Sie enthält die Doppelbindungen und versinnbildlicht gleichzeitig die geringere, aber nicht aufgehobene Reaktionsfähigkeit. Sie erklärt ausgezeichnet, worauf Thiele hinweist, das thermische Verhalten des Benzols und seiner Hydrierungsprodukte.

Zwei Bedenken lassen sich gegen die Thielesche Formel erheben: Erstens lassen sich aus ihr zwei isomere Orthodisubstitutionsprodukte ableiten, zweitens läßt sie die weit größere Reaktionsfähigkeit des analog gebauten Cyklotetraëns unerklärt.

1. Einwand. Für die, welche auf den ersten Einwand Gewicht legen, hat Thiele eine zweite Formel[3]) aus seiner ersten abgeleitet, welche de facto fünfwertige Kohlenstoffatome und 6 Doppelbindungen besonderer Art enthält:

[1]) Will man Benzil ins Anil überführen, so reagiert die erste Carbonylgruppe sehr rasch, die zweite dagegen äußerst langsam. Erst mit Hilfe von Katalysatoren gelingt es, sie zur schnelleren Reaktion zu bringen [Ber. 46, 2723 (1913)]. Trotzdem sind die Verbindungen Benzil, Benzilmonoanil, Benzildianil in ihrem chemischen Charakter außerordentlich ähnlich, da die C=O-Gruppe fast genau so reagiert, wie die $C{=}NC_6H_5$-Gruppe [Ber. 46, 2714 (1913) und Ber. 47, 1355 (1914)].

[2]) Ann. Chem. 306, 126 (1899). [3]) Ann. Chem. 306, 127 (1899).

Bedenkt man, daß das Benzol doch tatsächlich reaktionsfähige Doppelbindungen enthält, denen bezüglich ihrer Ungesättigtheit manche aliphatische gleichkommen und die deswegen keineswegs besonderer Art zu sein brauchen, so scheint einem diese Formel die Eigenschaften des Benzols weit weniger gut auszudrücken als die erste. Ich glaube auch, daß man gar kein Gewicht auf die Entkräftung des ersten Einwandes zu legen braucht. Die beiden hypothetischen Orthoisomeren würden höchst wahrscheinlich tautomere Verbindungen sein:

Nachdem nun in letzter Zeit durch die bewunderungswürdigen Arbeiten von Dimroth, Knorr und K. H. Meyer das Problem der Gleichgewichtsisomerie in hohem Maße geklärt ist, kann man sagen, daß das Suchen nach Isomeren im flüssigen Orthoxylol, o-Dichlorbenzol, o-Dibrombenzol äußerst schwierig, fast aussichtslos erscheint. Benzolderivate mit den Substituenten OH, NO_2, NO sind ungeeignet, weil eine andersartige Tautomerie (Keto-Enoltautomerie) die Erscheinung verdecken kann; ebenso sind Derivate mit den Substituenten COOH und SO_3H auszuschalten, da Isomerieerscheirungen analog dem Phtalylchlorid[1]) auftreten können. Die Auswahl der Substanzen ist daher sehr klein. Rechnet man noch dazu, daß ein zufälliges glückliches Gleichgewicht vorhanden sein muß, um die Isomeren zu isolieren, so schwinden die Aussichten immer mehr. Am geeignetsten erscheinen Derivate des Benzols mit großen unbeweglichen Kohlenwasserstoffradikalen, wie o-Diphenylbenzol. Solche Verbindungen sind aber bisher nicht bekannt.[2]) Bedenkt man schließlich, daß eine chemisch-analytische Methode zur Bestimmung solcher Isomeren bisher fehlte (die physikalischen Methoden liefern für ein solches Problem zu unsichere Resultate), und daß erst jetzt durch die Ozonmethode von Harries, die

---

[1]) Ott, Ann. Chem. 392, 245 (1912); Scheiber, Ber. 46, 2366 (1913).

[2]) Versuche zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs und seiner Biphenylderivate sind begonnen.

von Scheiber[1]) in so eleganter Weise zur Bestimmung von Gleichgewichtsisomeren ausgearbeitet ist, ein Mittel dafür zu Gebote steht, so darf man sagen, daß die Frage nach den isomeren Orthodisubstitutionsprodukten des Benzols noch längst nicht erledigt ist und neue Experimente und Beobachtungen abgewartet werden müssen.

2. Einwand. Das Cyklotetraën, dessen Kenntnis wir den schönen Arbeiten Willstätters[2]) verdanken, muß hinsichtlich seiner Konstitution (hinsichtlich Valenz- und Affinitätsverteilung) ein dem Benzol ganz analoges Gebilde sein, darauf deuten schon die Werte für die Molekularrefraktion, welche bei beiden Kohlenwasserstoffen normal sind, d. h. keine Exaltation aufweisen. In seinem chemischen Verhalten zeigt das Tetraën im Gegensatz zum Benzol eine weit größere Reaktionsfähigkeit, eine erheblichere Ungesättigtheit. Dieses Verhalten läßt sich aber, wie ich glaube, auch aus der Thieleschen ersten Benzolformel ableiten. Bei zwei Äthylengruppen, die miteinander konjugiert sind, sind die Partialvalenzen an den Enden verstärkt, worauf Thiele und Staudinger hingewiesen haben. Ich habe oben schon gezeigt, daß damit die experimentellen Ergebnisse (außer bei der O=C—C=O-Gruppe) sehr gut übereinstimmen. Es fragt sich nun, ob bei Hinzutritt einer dritten konjugierten Äthylenbindung eine weitere Verstärkung der endständigen Partialvalenzen in gleichem Maße stattfindet. Mir scheint nicht. Bekanntlich vollziehen sich ja im Benzol die Substitutionsreaktionen bei weitem am meisten in Parastellung. Wäre die Affinität der Partialvalenzen an den Enden einer sechsgliedrigen konjugierten Kette am größten, so müßten sich doch vorwiegend Orthosubstitutionsprodukte bilden. Auch die Ergebnisse molekularrefraktometrischer Messungen sprechen dagegen: das Hexatrien zeigt zwar bedeutende Exaltation ($\Sigma E_\alpha = 2{,}9$), bei weitem aber nicht in dem Maße, in dem man es erwarten konnte[3]); ebenso das Diphenylhexatrien, was wohl

---

[1]) Scheiber u. Herold, Ber. 46, 1105 (1913); Ann. Chem. 405, 295 (1914).

[2]) Willstätter u. Waser, Ber. 44, 3423 (1911); Willstätter u. Heidelberger, Ber. 46, 517 (1913).

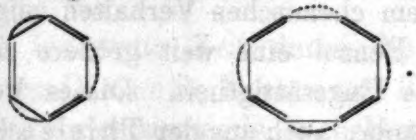
[3]) Auwers u. Eisenlohr, dies. Journ. [2] 84, 40 (1911).

nicht allein durch Polymerisation erklärt werden kann. Folgende Reihe [berechnet mit Eisenlohrs Äquivalenten nach den Angaben von Smedley[1])] illustriert dies:

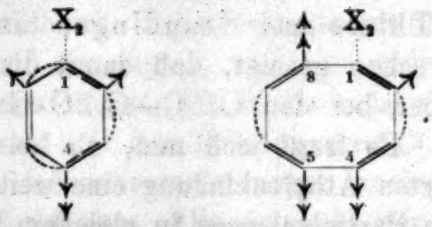
	ΣE_α	Differenz
Diphenyl	1,2	
		2,6
Stilben	3,8	
		3,7
Diphenylbutadien	7,5	
		3,2
Diphenylhexatrien	10,7	

Das Auftreten der zweiten Doppelbindung ist von einem größeren Effekt begleitet als das Auftreten der dritten.

Für das Benzol und das Cyclooctotetraën läßt sich, glaube ich, folgendes sagen: Für sich allein sind die Kohlenwasserstoffe ganz gleichmäßig konstituiert:



Falls ein chemisches Agens (X_2) nun angreift, wird das Affinitätsgleichgewicht verschoben:



In beiden Kohlenwasserstoffen ist die Partialvalenz am 4. Kohlenstoffatom verstärkt. Der übrig bleibende Ring des Cyclooctotetraëns bildet nun wieder eine konjugierte Doppelbindung (5—8). Durch die Affinitätsverschiebung bekommt diese konjugierte Doppelbindung einen selbständigen Charakter. Das ganze Tetraën besteht dann gewissermaßen aus zwei aneinander geketteten Butadiënen und die Affinität, die vorher fast gleichmäßig verteilt war, ist jetzt polar angeordnet. Es ist daher verständlich, daß ein solcher Körper sehr reaktionsfähig ist und ferner, daß er zur Bildung von Brückenbindungen neigt (8,4 oder 8,5). Das Cyclooctotetraën addiert glatt 2 Atome Brom, kann aber noch mehr aufnehmen. Leider ist es nicht bekannt, in welche Stellung das Brom tritt, das gleiche leider auch nicht beim Hexatriën und Diphenylhexatriën. — Das

[1]) Journ. Chem. Soc. **93**, 372 (1908).

Verhalten des Cyklooctotetraëns spricht also danach, wie ich glaube, nicht gegen die Thielesche Benzolformel.

Experimentelles.

Ia. Nitrate von Carbonylverbindungen.

1. Benzaldehydnitrat, $C_6H_5CHO.HNO_3$. Ca. 2 g Benzaldehyd wurden bei 0° mit 8—10 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,371 durchgeschüttelt und dann 10 Minuten lang bei 0° stehen gelassen. Das sich auf der Oberfläche der Säure sammelnde Öl wurde abgehoben und analysiert. (Diese wie alle folgenden Analysen wurden so ausgeführt, daß die Substanz mit Wasser und einigen Tropfen Chloroform und dann mit überschüssiger $^1/_{10}$normaler Natronlauge versetzt wurde, worauf mit $^1/_{10}$normaler Salzsäure zurücktitriert wurde.)

0,3712 g verbrauchten 22,11 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.
0,4610 g verbrauchten 27,41 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.

Berechnet für $C_7H_6O.HNO_3$:		Gefunden:	
HNO_3	37,29	37,57	37,47 % .

1,115 g wurden mit Wasser, Natriumacetat und Phenylhydrazin versetzt, der weiße Niederschlag nach einigen Stunden abgesaugt, getrocknet und gewogen: 1,22 g, Theorie: 1,29 g. Fp. 155°, nach einmaligem Umkrystallisieren (Alkohol) 156°.

Das Benzaldehydnitrat ist ein farbloses Öl, welches bei −30° noch nicht erstarrt. An der Luft zersetzt es sich sehr rasch unter Salpetersäureabgabe und Gelbfärbung. Wasser, Alkohol und Äther zersetzen die Verbindung sofort.

Verdünnt man die Salpetersäure nach dem Eintragen des Benzaldehyds, oder wendet man von vornherein schwächere Salpetersäure an, so findet man weniger Salpetersäure. Ein auf beiden Wegen in gleicher Weise hergestelltes Nitrat gab über Salpetersäure $d = 1{,}323$ folgende Zahlen:

1,1154 g verbrauchten 47,40 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.
0,5052 g verbrauchten 21,30 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.

Berechnet für $C_7H_6O.HNO_3$:		Gefunden:	
HNO_3	37,29	26,78	26,57 % .

Es tritt also hydrolytische Spaltung ein nach der Gleichung

$$C_6H_5CHO.HNO_3 + H_2O \rightleftarrows C_6H_5CHO + HNO_3.H_2O .$$

2. Acetophenonnitrat, $C_6H_5COCH_3.HNO_3$. Darstellung wie bei 1 über Salpetersäure $d = 1{,}371$, 10 Minuten lang bei 0°. Farbloses Öl, mit den gleichen Eigenschaften wie Benzaldehydnitrat. Wurde bei −20° nicht fest.

0,6901 g verbrauchten 37,87 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.

Berechnet für $C_8H_8O.HNO_3$:		Gefunden:
HNO_3	34,58	34,42 % .

3. Benzophenonnitrat, $C_6H_5COC_6H_5.HNO_3$, ist schon von K. H. Meyer[1]) als gelbes Öl beschrieben. Man erhält dasselbe leicht fest, wenn man feingepulvertes Benzophenon mit Salpetersäure ($d = 1{,}40$) digeriert und, nachdem sich das Keton auf der Säure zu einem gelben Öl aufgelöst hat, das Ganze in eine Kältemischung stellt. Das Öl erstarrt zu fast weißen, dicht verwachsenen Nadeln, welche über Glaswolle abgesaugt und auf kalte Tonscherben gestrichen werden. In einem gekühlten Exsiccator kann man die Krystalle mehrere Stunden lang aufbewahren.

0,2616 g verbrauchten 10,71 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.
1,5446 g verbrauchten 64,00 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O.HNO_3$:		Gefunden:	
HNO_3	25,71	25,80	26,12 % .

Das Benzophenonnitrat bildet lange, schwach gelblichweiße dünne Prismen[2]), welche zu dichten Aggregaten verwachsen sind, Fp. 31°. Für die Bildung des Nitrates kommt es nur auf den Wassergehalt der Salpetersäure an, nicht auf den Gehalt an nitrosen Dämpfen. Rote rauchende Salpetersäure, auf $d = 1{,}40$ verdünnt, bildet das Nitrat, farblose Salpetersäure $d = 1{,}5$ löst dagegen das Benzophenon sofort unter Nitrierung auf.

Durch konzentrierte Schwefelsäure wird Benzophenonnitrat in Nitrobenzophenon verwandelt: 3,0 g Benzophenonnitrat wurden in 20 ccm Schwefelsäure bei −20° unter Rührung allmählich eingetragen. Unter starker Wärmeentwicklung löste sich das Nitrat auf. Die Flüssigkeit wurde auf Eis gegossen und nach längerem Stehen die ausgeschiedene weiße feste Masse abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert: 1,6 g, Fp. 136°—137°.

[1]) Ber. 43, 157 (1910).

[2]) Die leichte Bildung eines krystallisierten Derivates aus Benzophenon bei niederer Temperatur legt den Gedanken nahe, diese Reaktion auch bei dem isomeren labilen Benzophenon, Fp. 27°, zu untersuchen. Versuche sind begonnen.

Nach seinen Eigenschaften ist der Körper das schon von Basler[1]) hergestellten p-Nitrobenzophenon (Fp. 138°). Die Mutterlauge enthält noch mehr p-Nitrobenzophenon, welches aber nicht so rein ist (Fp. 115°—130°).

Benzophenon, nach dem üblichen Verfahren mit Salpetersäure–Schwefelsäure behandelt, liefert nach den Litteraturangaben gleich p-Dinitrobenzophenon.[2]) Wendet man auf ein Mol Benzophenon genau ein Mol Salpetersäure an, so resultiert ein Gemisch verschiedener Benzophenone: 3,7 g Keton, in 20 g Schwefelsäure gelöst, wurden mit der berechneten Menge Salpetersäure $d = 1{,}4$ (2,0 ccm) bei 0° allmählich versetzt. Nach einigen Stunden wurde auf Eis gegossen. Das ausgeschiedene weiße Öl wurde nach zwei Tagen fest. Aus Alkohol krystallisieren weiße Nadeln, Fp. unscharf 112°—125°. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Essigester wurde daraus 0,9 g reines p-Nitrobenzophenon isoliert, Fp. 138°. Aus der Mutterlauge ließ sich ein einheitlicher Körper nicht gewinnen.

Trägt man Benzophenonnitrat, 2 g, in verdünnte Salpetersäure $d = 1{,}323$ (10 ccm) ein, so wird es zum Teil hydrolytisch zerlegt.

0,4545 g verbrauchten 12,50 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.

Berechnet für $C_{13}H_{10}O.HNO_3$:		Gefunden:
HNO_3	25,71	17,34 %.

4. Fluorenonnitrat, $(C_6H_4)_2CO.HNO_3$, ist schon von Schmidt und Bauer[3]) und von K. H. Meyer[4]) erhalten. Nach den Angaben des letzteren erhält man lange orangerote Nadeln, Fp. 63°—64°, welche nach zweitägigem Aufbewahren über Schwefelsäure ihre gesamte Salpetersäure abgeben und reines Fluorenon zurücklassen, Fp. 88°.

5. Phenanthrenchinonnitrat, $(C_6H_4CO)_2HNO_3$, ist von Kehrmann und Mattisson[5]) erhalten. Zentimeterlange rote Nadeln, Fp. 80°—83°, welche im Exsiccator über Schwefelsäure schon nach zwei Stunden größtenteils zersetzt sind.

6. Benzilnitrat, $(C_6H_5CO)_2HNO_3$. Benzil wird bei 50°—55° mit Salpetersäure $d = 1{,}40$ digeriert. Das sich auf der

[1]) Ber. 16, 2717 (1883).
[2]) Staedel, Ann. Chem. 194, 349 (1878).
[3]) Ber. 38, 3759 (1905). [4]) Ber. 43, 157 (1910).
[5]) Ber. 35, 343 (1902).

Oberfläche der Säure sammelnde intensiv gelbe Öl wird noch warm mit erwärmter Pipette abgehoben und sogleich in ein Wägeglas gebracht.

0,4876 g verbrauchten 17,00 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.
0,4288 g verbrauchten 15,34 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.
0,9108 g verbrauchten 31,65 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2.HNO_3$:		Gefunden:		
HNO_3	23,08	21,97	22,54	22,41 %.

Das Benzilnitrat ist bei 50° ein intensiv gelbes Öl, welches durch Abkühlen bei Gegenwart von sehr viel überschüssiger Salpetersäure zu gelben Prismen erstarrt. Für sich allein zersetzt sich das Nitrat an der Luft fast augenblicklich unter Abscheidung von krystallisiertem Benzil und Salpetersäure. Diese Zersetzung tritt auch in der Salpetersaure ein, wenn sie nicht genügend reichlich vorhanden ist.

Das Benzilnitrat ist schon oft beobachtet. Es bildet sich bei der bekannten und im organisch-chemischen Praktikum angewendeten Darstellungsmethode[1]) des Benzils durch Oxydation von Benzoin mit Salpetersäure. Das nach der Oxydation mit Salpetersäure oben schwimmende Öl ist nicht geschmolzenes Benzil[1]), sondern Benzilnitrat.

7. Zimtaldehydnitrat, $C_6H_5CH{=}CH.CHO.HNO_3$, ist schon sehr lange bekannt und von Dumas und Peligot[2]) zuerst beschrieben. Es entsteht beim Digerieren von Zimtaldehyd mit Salpetersäure $d = 1{,}40$ und bildet in reinem Zustande eine schneeweiße Krystallmasse[3]), Fp. 60°—61°. Die Verbindung ist im Exsiccator über Schwefelsäure einige Wochen lang haltbar (Schmelzpunkt nach 16 Tagen unverändert). Durch Wasser wird es nur langsam gespalten und gleicht in dieser Eigenschaft den Nitraten des Dibenzalacetons, Chalkons und Benzalacetons, die ich früher[4]) beschrieben habe.

8. Camphernitrat, $C_{10}H_{16}O.HNO_3$. Kachler[5]) beschrieb eine Verbindung des Camphers mit Salpetersäure, welche er beim Kochen mit der Säure als farbloses Öl erhalten hatte

[1]) Zinin, Ann. Chem. 34, 188 (1840).
[2]) Ann. Chem. 14, 65—66 (1835); Mulder, Ann. Chem. 34, 164 bis 172 (1840).
[3]) Vgl. Pfeiffer, Ann. Chem. 376, 298 (1910).
[4]) Ber. 45, 2906 (1912). [5]) Ann. Chem. 159, 283—286 (1871).

und der er die Formel $2C_{10}H_{16}O + N_2O_5$ gab. Baeyer und Villiger[1]) hielten aus Analogiegründen diese Formel für unrichtig und glaubten, daß sie $C_{10}H_{16}O.HNO_3$ heißen müsse. — Campher (Japancampher), mit Salpetersäure $d = 1{,}37$ digeriert, zerfließt sehr bald und bildet ein farbloses Öl, welches beim Abkühlen erstarrt. In einem stark gekühlten Exsiccator halten sich die Krystalle auf Ton einige Tage lang, Fp. $+10^0$—11^0. Durch Wasser, Alkohol und Äther wird das Nitrat sofort zerlegt und reiner Campher regeneriert. Die Analyse erwies die Richtigkeit der Ansichten von Baeyer und Villiger.

0,5002 g (fest) verbrauchten 23,58 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.
0,4330 g (flüssig) verbrauchten 20,70 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.

Berechnet für $C_{10}H_{16}O.HNO_3$:		Gefunden:	
HNO_3	29,30	29,71	30,13 %.

Ib. Pikrate von Carbonylverbindungen.

1. Benzaldehydpikrat, $C_6H_5CHO.HO(NO_2)_3C_6H_2$. Löst man 4 g Pikrinsäure in 6 g Benzaldehyd unter Erwärmen auf, so krystallisieren beim Abkühlen prächtige, zentimeterlange, hellgelbe Prismen. Die Krystalle werden abgesaugt und auf Ton im Schwefelsäureexsiccator getrocknet, bis sie anfangen an den Rändern undurchsichtig zu werden. Fp. 70^0—72^0 unter vorherigem Erweichen.

0,6620 g verbrauchten 19,92 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.
0,8184 g verbrauchten 24,68 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.

Berechnet für $C_7H_6O.HO(NO_2)_3C_6H_2$:		Gefunden:	
Pikrinsäure	68,35	68,92	69,08 %.

Das Benzaldehydpikrat ist wenig beständig. Die Krystalle verwittern rasch und verlieren Benzaldehyd (nach 18stündigem Stehen im Exsiccator schon 3%). In Äther ist das Pikrat unlöslich, doch wird die Verbindung bald in ihre Komponenten gespalten, weshalb man bei der Darstellung stets einen Verlust von 1—2% Benzaldehyd hat, wenn man die Krystalle mit wenig absolutem Äther auswäscht. Wasser und Alkohol zersetzen die Verbindung sofort.

2. Acetophenonpikrat, $C_6H_5COCH_3.HO(NO_2)_3C_6H_2$, ist schon von Goedike[2]) durch Eindampfen der alkoholischen

[1]) Ber. 34, 2694 (1901).
[2]) Ber 26, 3046 (1893).

Lösung der Komponenten gewonnen worden. Besser erhält man es, wenn man 4 g Pikrinsäure in 6 g Acetophenon unter Erwärmen löst und erkalten läßt.

Lange hellgelbe Prismen, Fp. 53°, von gleichen Eigenschaften wie Benzaldehydpikrat.

3. Zimtaldehydpikrat, $C_6H_5CH{:}CH.CHO.HO(NO_2)_3C_6H_2$. Man sättigt durch Vakuumdestillation gereinigten Zimtaldehyd bei ca. 70° mit Pikrinsäure und kühlt in einer Kältemischung ab. Es entstehen hellgelbe Nadeln, die abgesaugt und mit etwas absolutem Äther ausgewaschen werden. Auch durch Auflösen von 1,2 Mol Zimtaldehyd und 1 Mol Pikrinsäure in wenig heißem Alkohol und Abkühlenlassen ist das Pikrat zu erhalten.

0,8080 g verbrauchten 22,52 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.
0,5118 g verbrauchten 14,30 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.

Berechnet für $C_9H_8O.HO(NO_2)_3C_6H_2$:		Gefunden:	
Pikrinsäure	63,43	63,84	64,00 %

Das Zimtaldehydpikrat bildet hellgelbe Prismen, Fp. 66° bis 67°, die bei längerem Liegen Zimtaldehydgeruch annehmen. Es ist unlöslich in Äther und Chloroform und sehr beständig. Wasser zersetzt nur langsam. Im Exsiccator hält sich das Pikrat wochenlang, gibt aber allmählich etwas Zimtaldehyd ab; nach 3 Monaten betrug die Abnahme aber nur 5%.

4. Dibenzalacetonpikrat,

$$(C_6H_5CH{:}CH)_2CO.HO(NO_2)_3C_6H_2.$$

Man löst je ein Mol Pikrinsäure und Dibenzalaceton in wenig heißem Alkohol oder Benzol auf. Beim Abkühlen setzen sich orangefarbene rhombische Krystalle ab, Fp. 113°—114°.

0,6404 g verbrauchten 13,86 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.
0,6688 g verbrauchten 14,39 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O.HO(NO_2)_3C_6H_2$:		Gefunden:	
Pikrinsäure	49,45	49,57	49,28 %

Das Dibenzalacetonpikrat ist sehr beständig. Unlöslich in Äther und Chloroform; durch Wasser nur langsam zersetzt. Auch verdünnte Natronlauge wirkt nur langsam ein.

II. Nitrate und Pikrate von Anilen.

1. Benzophenonanilnitrat und Fluorenonanilnitrat sind schon früher[1]) beschrieben.

[1]) Ber. 47, 1363 (1914).

2. Benzophenonanilpikrat,

$$(C_6H_5)_2C{:}NC_6H_5 . HOC_6H_2(NO_2)_3,$$

scheidet sich aus der heißen benzolischen Lösung der Komponenten in tiefgelben Krystallen aus, Fp. 188°—189°.

0,3556 g verbrauchten 7,30 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N.HOC_6H_2(NO_2)_3$:		Gefunden:
Pikrinsäure	47,12	47,02 %.

Das Pikrat wird durch kaltes Wasser nicht zersetzt. Erst durch längeres Erwärmen tritt Spaltung in Benzophenon und Anilinpikrat ein.

3. Fluorenonanilpikrat, $(C_6H_4)_2C{:}NC_6H_5.HOC_6H_2(NO_2)_3$, aus der heißen Benzollösung der Komponenten. Granatrote, kleine, schiefe Prismen. Fp. 187°—188°. Gleiche Eigenschaften, wie Benzophenonanilpikrat.

0,4102 g verbrauchten 8,50 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.

Berechnet für $C_{19}H_{13}N.HOC_6H_2(NO_2)_3$:		Gefunden:
Pikrinsäure	47,31	47,46 %.

III. Additionsprodukte des Azobenzols.

1. Azobenzolnitrat, $C_6H_5N_2C_6H_5.HNO_3$. Azobenzol löst sich in starker Salpetersäure ziemlich reichlich. Beim Erwärmen bildet das ungelöste Azobenzol eine auf der Salpetersäure schwimmende dunkelrote Ölschicht. Diese ist das Nitrat. Man stellt es am besten her, indem man Azobenzol in auf 50° erwärmte Salpetersäure $d = 1{,}37$ einträgt, das rote Öl mit einer erwärmten Pipette abhebt und sofort in ein Wägeglas einlaufen läßt. Dabei erstarrt das Öl sofort zu roten Krystallen.

0,1352 g verbrauchten 5,55 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.
0,4046 g verbrauchten 16,60 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2.HNO_3$:		Gefunden:	
HNO_3	25,71	25,87	25,86 %.

Das Azobenzolnitrat ist äußerst unbeständig. Sobald sich die roten Krystalle beim Erstarren des abgehobenen Öls bilden, spalten sie auch schon rasch Salpetersäure ab. Der Schmelzpunkt konnte deshalb nicht bestimmt werden. Erwärmt man die Krystalle mit Wasser, so schmelzen sie rasch unter Farbaufhellung. Das Geschmolzene erstarrt bald zu schönen orangefarbenen Krystallen, die nach Farbe, Schmelzpunkt (68°), Krystallform und Löslichkeit ganz reines Azobenzol sind.

An analogen Additionsverbindungen („Vorverbindungen") des Azobenzols sind bis jetzt bekannt:

$C_6H_5N_2C_6H_5 . HCl$ und $2\,HCl$
$C_6H_5N_2C_6H_5 . HBr$ und $2\,HBr$ [1])

$C_6H_5 . N_2C_6H_5 . HF$ [2])

$C_6H_5 . N_2C_6H_5 . HClO_4$.[3])

Alle diese Verbindungen sind wie das Nitrat äußerst zersetzlich und zeigen eine kaum erkennbare Halochromie (am meisten noch die Verbindungen mit HBr und 2 HBr). Daß trotzdem eine Farbvertiefung (mit entsprechender Konstitutionsänderung) stattgefunden hat, erkennt man sehr gut aus den Absorptionskurven, die Hantzsch[4]) veröffentlicht hat.

Werigos Angaben[5]) über Brom- und Halogenwasserstoffadditionsprodukte bedürfen der Nachprüfung und wahrscheinlich Berichtigung, wie sie schon zum Teil durch Logothetis ausgeführt ist.

2. Azobenzolpikrat. Schmilzt man ein Mol reine (farblose) Pikrinsäure mit ein Mol Azobenzol zusammen, so erhält man eine tiefrote Schmelze, die beim vorsichtigen Abkühlen zu einem roten Krystallmagma erstarrt. Letzteres ist aber äußerst unbeständig. Sehr bald zerfällt es mehr oder minder plötzlich zu einem orangegelben mikrokrystallinen Pulver, welches bei mikroskopischer Betrachtung kein einheitlicher Körper mehr ist, sondern eine Mischung von Azobenzol und Pikrinsäure. Aus Lösungen krystallisieren keine einheitlichen Produkte. Ich spreche die roten Krystalle als Azobenzolpikrat an, allerdings mit Vorbehalt, da eine analytische Prüfung dieser Ansicht bisher nicht möglich war. Auffallenderweise gibt das Trinitrobenzol eine verhältnismäßig beständige Verbindung[6]) mit Azobenzol.

Das Material über Vorverbindungen der N=N-Gruppe ist vorläufig noch zu gering. Die Untersuchung soll daher noch auf andere Azokohlenwasserstoffe ausgedehnt werden, die vielleicht

---

[1]) Logothetis, Dissert. (Halle 1904), S. 14—23; Vorländer u. Tubandt, Ber. 37, 1648 (1904); Korczyński, Ber. 41, 4380 (1908); Hantzsch, Ber. 42, 2131 (1909).

[2]) Weinland u. Reischke, Ber. 41, 3673 (1908).

[3]) Hofmann, Metzler u. Höbold, Ber. 43, 1083 (1910).

[4]) Ber. 42, 2131 (1909).

[5]) Ann. Chem. 165, 189 (1873).

[6]) Hofmann u. Kirmreuther, Ber. 43, 1767 (1910).

deutlichere Halochromieerscheinung zeigen, wie dies z. B. schon bei dem gelben Azoanisol der Fall ist, welches ein rotes Sulfat[1]) bildet.

IV. Kohlenwasserstoffe.

1. Additionsverbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Salpetersäure zu isolieren, gelang nicht. Bei den meisten tritt Verharzung (wie bei den Stilbenen) oder Nitrierung ein. Folgende Beobachtungen gaben eine Andeutung für die Existenz der Vorverbindungen. Digeriert man Benzalfluoren[2]) in farbloser Salpetersäure $d = 1{,}40$ bei 70° (Wasserbad), so bildet sich bald auf der Oberfläche ein intensiv gelbes Öl, welches beim Abkühlen glasig erstarrt. Zur Analyse wurde die glasige Masse oder das Öl in ein mit Wasser und etwas Chloroform gefülltes Wägeglas gebracht, wobei die gelbe Farbe sofort fast ganz verschwand.

0,2243 g verbr. 2,00 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.	HNO_3.	Gef.	5,62 %.
0,3020 g verbr. 3,15 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.	„	„	4,15 „.
0,2881 g verbr. 3,80 ccm $^1/_{10}$ n NaOH.	„	„	8,31 „.

Für Benzalfluoren berechnet sich $HNO_3 = 19{,}87\,\%$. Das Chloroform wurde im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, mit viel Alkohol versetzt und verdunsten gelassen. Ca. 90—90 % des Rückstandes war reines Benzalfluoren (farblose Blättchen, Fp. 76°), nur am Rande des Gefäßes hatte sich ein schmaler Saum gelblichen Harzes abgesetzt. Aus diesen Beobachtungen glaube ich schließen zu können, daß Salpetersäure sich in Benzalfluoren mit tiefgelber Farbe löst.

2. Pikrinsäure reagiert mit Naphtalin am leichtesten, d. h. das Pikrat ist gegen Lösungsmittel das stabilste der Kohlenwasserstoffpikrate. Danach konnte man annehmen, daß Naphtalin sehr leicht auch mit Salpetersäure reagieren würde, was auch der Fall ist. Digeriert man bei 15° ca. 1 g Naphtalin mit 10 ccm farbloser Salpetersäure, $d = 1{,}40$, so verflüssigt sich das Naphtalin sehr rasch zu einem gelben Öl. Überläßt man es nun sich selbst, so tritt bald Gelb-Braunfärbung und Erwärmung bis auf 40°—50° ein. Nach ca. 3—4 Stunden ist das Öl wieder fest und besteht aus α-Nitronaphtalin, durch ein wenig rötliches Öl verunreinigt. Hebt man nun das gelbe Öl kurz nach seiner Entstehung ab, so ergibt die Analyse 2—2,5 % Salpetersäure und ein wenig α-Nitronaphtalin. Das übrige ist reines Naphtalin.

[1]) Schenk u. Eichwald, Ber. **36**, 3874 (1903).
[2]) Thiele u. Henle, Ann. Chem. **347**, 296 (1906).

3. Stilbenpikrate. Elbs[1]) hat das Pikrat des Hexamethylenstilbens und α-Dinaphtostilbens beschrieben, braune unbeständige Verbindungen. Das Stilbenpikrat erhält man durch Zusammenschmelzen je eines Mols Pikrinsäure und Stilben. Die rötlichbraune Schmelze erstarrt zu braunen Nadeln, Fp. 94° bis 95°. Durch Lösungsmittel wird das Pikrat zerlegt, wie im theoretischen Teil schon beschrieben. Wasser spaltet bei Zimmertemperatur langsam, schneller beim Erwärmen, unter Entfärbung. Diese langsame Reaktion ist nicht etwa durch große Affinität des Stilbens zur Pikrinsäure zu erklären, sondern rührt einfach von der Schwerlöslichkeit beider Komponenten in Wasser her. Die Zusammensetzung des Stilbenpikrates geht aus seiner Synthese hervor. Wie äußerst unbeständig die Stilbenpikrate sind, läßt sich sehr schön beim p,p′-Dimethylstilben zeigen.

Schmilzt man je ein Mol p,p′-Dimethylstilben und Pikrinsäure zusammen, so entsteht eine rötlichbraune Schmelze, welche beim vorsichtigen Abkühlen zu braunen Krystallen erstarrt. Diese Krystalle zerfallen aber nach wenigen Augenblicken zu einem hellgelben Pulver, welches, wie die mikroskopische Betrachtung zeigt, ein Gemisch von Pikrinsäure und Dimethylstilben ist. Der Vorgang läßt sich beliebig oft wiederholen und ist der beim Azobenzolpikrat (s. o.) beschriebenen Erscheinung sehr ähnlich. —

Die Arbeit wird nach verschiedenen in der Abhandlung angedeuteten Richtungen fortgesetzt. Der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank sagen für die Mittel, die sie mir zur Ausführung der Arbeit gewährt hat.

Leipzig, Chem. Laborat. der Universität, Dezember 1914.

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 52, 57 (1893).

Über die Bromierung von Anilin;

von

Hartwig Franzen und Alfred Henglein.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

Vor einiger Zeit konnten Hartwig Franzen und Adolf Eidis[1]) zeigen, daß sich das 1,6-Dibrom-2-naphtylamin in sehr guter Ausbeute auf folgendem Wege erhalten läßt: Benzyliden-2-naphtylamin wird durch Einwirkung von Brom zunächst in sein Dibromid verwandelt und dieses dann in Benzyliden-1-brom-2-naphtylamin umgelagert; das letztere wird wieder in das Dibromid übergeführt, umgelagert und die Benzylidenverbindung gespalten, wobei dann das 1,6-Dibrom-2-naphtylamin in sehr guter Ausbeute entsteht.

Da mit dieser Reaktion in der Naphtalinreihe sehr gute Erfahrungen gemacht worden waren, schien es angezeigt, ihre Brauchbarkeit auch für die Benzolreihe zu prüfen.

Schon Hantzsch[2]) hat die ersten Beobachtungen in dieser Beziehung gemacht. Er fand, daß das Benzylidenanilindibromid, welches bei der Einwirkung der berechneten Menge Brom auf Benzylidenanilin entsteht, unter dem Einfluß vieler Stoffe in p-Bromanilin und Benzaldehyd zerfällt; als besonders geeignet für diese Umlagerung erwies sich eine alkoholische Lösung von Natriumäthylat und Pyridin.

Wir haben das Benzylidenanilindibromid nicht wie Hantzsch durch Hinzutropfenlassen einer Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung von Benzylidenanilin in Benzol erhalten, sondern durch Einwirkung einer Lösung von Brom in Chloroform auf eine ebensolche von Benzylidenanilin, wobei die Reaktionswärme durch Eis unschädlich gemacht wurde. Auf diese Weise erhält man das Benzylidenanilindibromid in

[1]) Dies. Journ. [2] 88, 755 (1913).

[2]) Ber. 23, 2774 (1890).

den von Hantzsch beschriebenen Eigenschaften in einer Ausbeute von 83% der Theorie.

Zunächst wurde die Umlagerung des Dibromids durch Alkohol untersucht; auch Hantzsch hat schon hierüber einige Beobachtungen gemacht; er fand, daß der Körper sich schwer in kaltem Alkohol löst und daß er sich beim Erwärmen damit leicht zersetzt; er läßt sich jedoch nach Hantzsch zum Teil unverändert aus Alkohol umkrystallisieren, wobei er in Form kleiner Nädelchen erhalten wird. Diese Beobachtung ist jedoch nicht ganz richtig; wird Benzylidenanilindibromid mit wenig absolutem Alkohol auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, so tritt rasch Lösung mit braungelber Farbe ein; die Farbe ändert sich dann auch bei längerem Erhitzen nicht mehr; wird nun mit Eis gekühlt, so scheiden sich reichliche Mengen feiner Krystalle ab, die natürlich auch mit den von Hantzsch beobachteten identisch sind und die er als unverändertes Benzylidenanilindibromid ansprach. Der Körper ist aber kein unverändertes Benzylidenanilindibromid, trotzdem er genau dieselbe Zusammensetzung besitzt, sondern bromwasserstoffsaures Benzyliden-p-Bromanilin, $Br—C_6H_4—N{=}CH—C_6H_5, HBr$. Bessere Ausbeuten an diesem Körper werden erhalten, wenn die Chloroformsuspension des Dibromids, wie sie beim Eintropfen von Bromlösung in die Chloroformlösung von Benzylidenanilin erhalten wird, in der Kälte mit Alkohol versetzt wird; unter diesen Umständen fällt das Hydrobromid sofort aus.

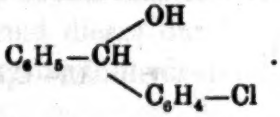
Es fragt sich nun, ob diesem Körper tatsächlich die Konstitution eines bromwasserstoffsauren Salzes, wie sie weiter oben geschrieben wurde, zukommt, oder ob er nicht vielmehr folgende Konstitution besitzt:

$$Br—C_6H_4—NH—\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}—C_6H_5.$$

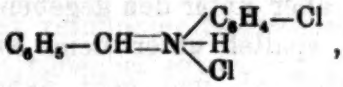
Die Salze von Schiffschen Basen sind bisher sehr wenig untersucht worden. Dargestellt wurden bisher das Chlorhydrat des Benzylidenanilins und das des Benzyliden-p-Chloranilins. Letzteres ist etwas eingehender von Hantzsch und Schwab[1]) untersucht worden. Diese beiden Forscher erhielten den Körper durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Benzollösung des

[1]) Ber. 34, 829 (1901).

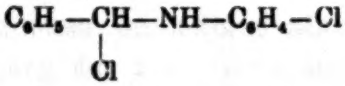
Benzyliden-p-chloranilins in krystalliner Form. Durch Einwirkung von Sodalösung auf dieses Salz entstand das Benzaldehyd-p-chloranilin,



Die beiden Forscher schreiben zu dieser Reaktion: „Es (das Benzaldehyd-p-chloranilin) stellt gemäß dieser Strukturformel das einfachste, nach Art des Aldehydammoniaks aus den Komponenten (Benzaldehyd und p-Chloranilin) additiv gebildete Reaktionsprodukt dar. Da es sich aus dem Chlorwasserstoffadditionsprodukt bildet, wäre diese Synthese am einfachsten zu formulieren, wenn man dem Chlorhydrat nicht die echte Salzformel

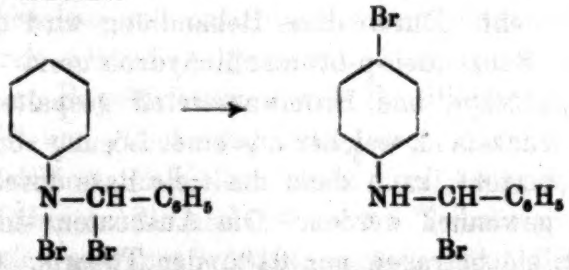


sondern die Formel



zuschriebe. Als ein Beweis für diese Auffassung kann jedoch diese rein chemische Reaktion natürlich um so weniger angesehen werden, als sich das Salzsäureadditionsprodukt vielmehr als echtes Salz verhält."

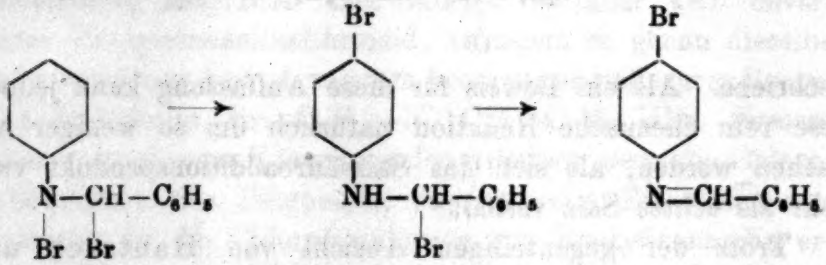
Trotz der gegenteiligen Ansicht von Hantzsch und Schwab ist es einfacher anzunehmen, daß in dem Benzylidenanilinhydrobromid der Bromwasserstoff nicht salzartig gebunden ist. Nach der letzteren Auffassung vollzieht sich seine Bildung aus dem Benzylidenanilindibromid unter der Einwirkung von Alkohol einfach in der Weise, daß das am Stickstoff sitzende Bromatom mit dem p-Wasserstoffatom des einen Benzolkerns seinen Platz tauscht:



Nach dieser Auffassung wäre diese Reaktion dann vollkommen gleich den so außerordentlich häufigen Umsetzungen,

bei denen am Stickstoff haftende Substituenten mit dem p-Wasserstoffatom ihren Platz tauschen; wir erinnern nur an die Umlagerung von N-Chloracetanilid in p-Chloracetanilid:

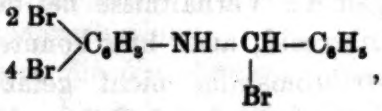
Läßt man Pyridin auf Benzylidenanilindibromid einwirken, so bildet sich in sehr guter Ausbeute Benzyliden-p-bromanilin. Auch hier verläuft die Umsetzung zunächst genau so, wie eben geschildert. Das am Stickstoff haftende Bromatom tauscht mit dem p-ständigen Wasserstoffatom des einen Benzolkerns seinen Platz unter Bildung von Benzyliden-p-bromanilinhydrobromid. Dieses ist aber unter den gegebenen Umständen nicht beständig, sondern spaltet unter dem Einfluß des Pyridins sofort Bromwasserstoff ab und geht dabei in Benzyliden-p-bromanilin über:



Will man p-Bromanilin darstellen, so ist es natürlich nicht notwendig, zuerst die Zwischenprodukte zu isolieren, sondern man verfährt am besten in der Weise, daß man das Dibromid durch Kochen mit Alkohol umlagert, die alkoholische Lösung mit halbverdünnter Salzsäure versetzt und das Ganze nun so lange der Wasserdampfdestillation unterwirft, als noch Benzaldehyd übergeht. Durch diese Behandlung wird das zunächst entstandene Benzyliden-p-bromanilinhydrobromid in p-Bromanilin, Benzaldehyd und Bromwasserstoff gespalten; aus dem Destillationsrückstand, welcher aus einer Lösung von salzsaurem Bromanilin besteht, kann dann die freie Base durch Fällen mit Ammoniak gewonnen werden. Die Ausbeuten sind nicht besonders gut, sie betragen nur 61% der Theorie. Gelegentlich wurde bei einem solchen Versuch anstatt des reinen p-Bromanilins ein Gemisch von p-Bromanilin nnd 2,4-Dibromanilin

erhalten. Auf die Gründe hierfür soll in einer besonderen Mitteilung eingegangen werden.

Vom Benzyliden-p-bromanilin aus weitergehend, wurde sein Dibromid dargestellt und dieses durch Verkochen mit Alkohol in Benzyliden-2,4-dibromanilinhydrobromid,



umgelagert. Bei der Einwirkung von Pyridin auf das Dibromid konnte das Benzyliden-2,4-dibromanilin nicht gefaßt werden, da es, wie sich später zeigte, nur außerordentlich schwer zum Krystallisieren zu bringen ist. Durch Behandeln des Reaktionsgemenges mit heißer verdünnter Schwefelsäure wurde 2,4-Dibromanilin erhalten; nebenbei entstanden aber recht erhebliche Mengen 2,4,6-Tribromanilin; auf die Bildung des letzteren soll auch wieder in einer besonderen Mitteilung eingegangen werden. Die Trennung des 2,4-Dibromanilins vom 2,4,6-Tribromanilin gelingt verhältnismäßig einfach durch Erhitzen des Gemisches mit verdünnter Schwefelsäure, wobei das Dibromanilin als schwefelsaures Salz in Lösung geht, während Tribromanilin ungelöst zurückbleibt.

Zur Darstellung größerer Mengen 2,4-Dibromanilin ist es nicht notwendig, zunächst p-Bromanilin in reinem Zustande darzustellen, sondern man geht am besten vom Benzylidenanilin aus, verwandelt dieses durch Bromieren in Chloroformlösung in das Dibromid und versetzt nun mit der berechneten Menge Pyridin; hierdurch wird das Dibromid in Benzyliden-p-bromanilin verwandelt, welches sich wieder in dem Chloroform auflöst. Zu dieser Lösung wird nun wieder die berechnete Menge Brom hinzugegeben und das gebildete Benzyliden-p-bromanilindibromid durch Alkohol umgelagert. Dann wird nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure durch Destillation mit Wasserdampf verseift und gleichzeitig Chloroform, Alkohol und Benzaldehyd abdestilliert; im Kolben bleibt eine Lösung von schwefelsaurem 2,4-Dibromanilin und freies 2,4,6-Tribromanilin, welche durch Filtration getrennt werden, zurück. Auf diesem Wege gelingt es leicht, größere Mengen von 2,4-Dibromanilin zu erhalten.

Aus dem 2,4-Dibromanilin wurde die Benzylidenverbindung dargestellt und diese in ihr Dibromid verwandelt. In diesem Falle entstand nun nicht das Benzyliden-2,4,6-tribromanilinhydrobromid, sondern direkt 2,4,6-Tribromanilin; es tritt also sofort Spaltung der zunächst gebildeten Benzylidenverbindung ein. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung von Pyridin auf das Dibromid; auch hier konnte das zu erwartende Benzyliden-2,4,6-tribromanilin nicht gefaßt werden; anstatt dessen krystallisierte direkt 2,4,6-Tribromanilin aus.

Es wurde noch versucht, durch Zusammenschmelzen von 2,4,6-Tribromanilin mit Benzaldehyd die Benzylidenverbindung zu erhalten, um von dieser ausgehend zum Tetrabromanilin zu gelangen. Die Bildung der Benzylidenverbindung trat aber nicht ein. An eine sterische Hinderung ist hier wohl nicht zu denken, denn dann hätte sich die Benzylidenverbindung bei der Umlagerung des Benzyliden-2,4-dibromanilindibromids bilden müssen und sie hätte, nach Analogieschlüssen, einmal gebildet viel beständiger sein müssen als andere Schiffsche Basen.

Durch die vorliegenden Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die von Hantzsch zuerst beobachtete Umwandlung von Benzylidenanilindibromid in p-Bromanilin in der Weise verläuft, daß zunächst durch Wanderung des einen Bromatoms in den einen Benzolkern das Hydrobromid des Benzyliden-p-bromanilins entsteht; daß dieses weiterhin durch Abspaltung von Bromwasserstoff in Benzyliden-p-bromanilin übergeht und daß letzteres dann in p-Bromanilin und Benzaldehyd zerfällt. Weiter konnte gezeigt werden, daß diese Reaktionsfolge auch bei der Umwandlung des Benzyliden-p-bromanilins in 2,4-Dibromanilin und bei der Umwandlung der Benzylidenverbindung des letzteren in 2,4,6-Tribromanilin Geltung hat.

Da es nicht notwendig ist, die einzelnen Zwischenstufen herauszuarbeiten, so ist dieses Verfahren sehr geeignet, bromierte Aniline darzustellen. Für die Gewinnung von 2,4,6-Tribromanilin hat sie natürlich keine Bedeutung, da man diesen Körper leichter durch direktes Bromieren von Anilin erhalten kann.

p-Bromanilin ist bisher auf verschiedenen Wegen erhalten worden; so von Hofmann[1]) durch Destillation von Bromisatin

[1]) Ann. Chem. 53, 42.

mit Kali; dann durch Reduktion von p-Bromnitrobenzol und von Kekulé durch direktes Bromieren von Anilin, ferner von Mills[1]) durch Bromieren von Acetanilid und Verseifen des zunächst gebildeten p-Bromacetanilids. Von diesen Methoden kommt zur Darstellung größerer Mengen wohl nur die von Mills in Betracht; sie ist aber jedenfalls umständlicher als die über die Benzylidenverbindung.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Gewinnung des 2,4-Dibromanilins. Auch hier kommt zur Darstellung größerer Mengen nur die Methode von Griess[2]) in Betracht, welcher den Körper durch Verseifen von 2,4-Dibromacetanilid gewinnt. Jedenfalls dürfte auch hier die Methode über die Benzylidenverbindung den Vorzug verdienen, da sie in sehr schneller Weise die Gewinnung größerer Mengen 2,4-Dibromanilin gestattet.

Benzylidenanilindibromid.

90 g Benzylidenanilin (500 MM) werden in 150 ccm Chloroform gelöst, die Lösung mit Eis auf 5° abgekühlt und unter fortwährendem Rühren eine Lösung von 80 g Brom (500 MM) in 50 ccm Chloroform so langsam hinzufließen gelassen, daß die Temperatur nicht über 25° steigt. Beim Einfallen eines jeden Tropfens der Bromlösung macht sich am Anfang ein zischendes Geräusch bemerkbar und an der Einfallstelle scheidet sich ein lehmgelber Niederschlag ab, der aber beim Umrühren zunächst wieder in Lösung geht. Bei weiterem Zusatz der Bromlösung bleibt dann der Niederschlag bestehen und zum Schlusse erstarrt das Ganze zu einem dicken gelben Brei, der sich kaum noch umrühren läßt. Dann wird noch eine Stunde lang unter Eiskühlung stehen gelassen, wobei der Brei noch viel dicker wird, abgesaugt, mit Chloroform nachgewaschen und getrocknet. Hellgelbes, anscheinend amorphes Pulver. Ausbeute: 111 g = 83% der Theorie.

Benzyliden-p-bromanilinhydrobromid,

$$Br-C_6H_4-NH-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-C_6H_5$$

[1]) Zeitschr. Chem. 1866, S. 687; Ann. Chem. 176, 352.
[2]) Jahresber. 1860, S. 349.

141 g Benzylidenanilindibromid werden mit 200 ccm absolutem Alkohol eine Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, wobei Lösung mit braungelber Farbe eintritt. Dann wird mit Eis gekühlt, wobei sich reichliche Mengen feiner Krystalle abscheiden, abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und getrocknet. Hellgelbes krystallines Pulver; beginnt oberhalb 160° sich dunkel zu färben und schmilzt bei 215° unter Gasentwicklung zu einer dunklen Flüssigkeit. Ausbeute: 25 g. Löst sich sehr leicht in siedendem Alkohol mit braungelber Farbe.

90 g Benzylidenanilin werden in der weiter oben geschilderten Weise in Chloroformlösung bromiert; zu dem so erhaltenen dicken Brei des Dibromids werden dann langsam 200 ccm absoluten Alkohols hinzugegeben, wobei zunächst alles mit braungelber Farbe in Lösung geht; sehr bald beginnt sich ein braungelbes Pulver abzuscheiden, dessen Menge beim Stehen immer größer wird. Nach 2 Stunden wird durch Eis gekühlt, abgesaugt, mit wenig Chloroform nachgewaschen und getrocknet. Hellgelbes krystallines Pulver von denselben Eigenschaften wie weiter oben beschrieben. Ausbeute: 52 g.

0,2540 g gaben 9,2 ccm N bei 20° und 746 mm.
0,3161 g gaben 12,1 ccm N bei 20° und 746 mm.
0,2188 g gaben 0,2419 g AgBr.
0,2101 g gaben 0,2337 g AgBr.

Berechnet für $C_{13}H_{11}NBr$:		Gefunden:	
N	4,19	4,11	4,17 %
Br	46,88	47,03	47,32 „ .

Benzyliden-p-bromanilin.

170 g Benzylidenanilindibromid (500 MM) werden mit 100 ccm absolutem Alkohol übergossen und unter Umschütteln 50 g Pyridin hinzugefügt, wobei unter ziemlich starker Erwärmung der größte Teil des Dibromids in Lösung geht; das Gemisch wird dann noch einige Zeit lang auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, wobei vollständige Lösung mit brauner Farbe erfolgt, in eine Porzellanschale gegossen und durch Eis gekühlt; hierbei erstarrt das Ganze zu einer festen, fast farblosen Masse. Diese wird mit wenig absolutem Alkohol zu einem dicken Brei angerieben, abgesaugt, mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 118 g = 90% der Theorie. Der rohe Körper färbt sich an der Luft schmutzig-

grün; durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol werden farblose Blättchen, die den Schmelzpunkt 67° des Benzyliden-p-bromanilins zeigen, erhalten.

0,2341 g gaben 10,2 ccm N bei 18° und 762 mm.
0,2256 g gaben 10,1 ccm N bei 22° und 762 mm.
0,2214 g gaben 0,1599 g AgBr.
0,2420 g gaben 0,1755 g AgBr.

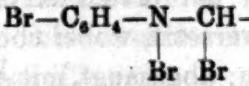
Berechnet für $C_{13}H_{10}NBr$:		Gefunden:	
N	5,39	5,02	5,11 %
Br	30,74	30,91	30,86 „ .

p-Bromanilin.

170 g Benzylidenanilindibromid (500 MM) werden mit 200 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, bis Lösung eingetreten ist, 500 ccm halbverdünnte Salzsäure hinzugefügt und so lange Wasserdampf hindurchgeleitet, als noch Benzaldehyd übergeht. Der Destillationsrückstand wird in mehrere Liter Ammoniakwasser gegossen, wobei sich ein Öl abscheidet, welches nach eintägigem Stehen zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt. Abgesaugt, durch Abpressen auf Ton von etwas Öl befreit und aus Alkohol oder Petroläther umkrystallisiert. Farblose Krystalle, die den Schmelzpunkt 63° des p-Bromanilins zeigen. Ausbeute: 52 g = 61 % der Theorie.

Bei einem anderen Versuch traten, wie schon weiter oben erwähnt, eigentümliche Verhältnisse ein, da statt des erwarteten p-Bromanilins zum größten Teil 2,4-Dibromanilin erhalten wurde. 32 g Benzylidenanilindibromid wurden mit 20 ccm Alkohol übergossen, 10 g Pyridin hinzugefügt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis Lösung eingetreten war. Das Reaktionsgemenge wurde mit 200 ccm halbverdünnter Salzsäure versetzt und so lange Wasserdampf hindurchgeleitet, als noch Benzaldehyd überging. Durch Fällen mit Ammoniak wurde ein krystalliner Niederschlag erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 62° zu schmelzen begannn, aber erst bei 80° vollständig geschmolzen war.

Benzyliden-p-bromanilindibromid,



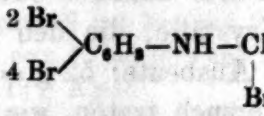
52 g Benzyliden-p-bromanilin (200 MM) werden in 120 ccm Chloroform gelöst, die Lösung durch Eis auf 5° abgekühlt

und unter fortwährendem Rühren langsam eine Lösung von 32 g Brom (200 MM) in 20 ccm Chloroform hinzutropfen gelassen, wobei wieder darauf zu achten ist, daß die Temperatur nicht über 25° steigt. Der an der Einfallsstelle auftretende gelbe Niederschlag verschwindet zunächst wieder, bleibt aber bei weiterem Zusatz der Bromlösung bestehen. Das Ganze erstarrt zuletzt zu einem dicken Brei, der noch 2 Stunden lang unter Eiskühlung stehen gelassen wird; dann wird abgesaugt, mit Chloroform nachgewaschen und getrocknet. Dunkelgelbes, anscheinend amorphes Pulver, welches bei 182° unter Schwarzfärbung schmilzt. Ausbeute: 71 g = 84% der Theorie.

0,3141 g gaben 9,1 ccm N bei 17° und 755 mm.
0,2450 g gaben 7,1 ccm N bei 17° und 755 mm.
0,2013 g gaben 0,2707 g AgBr.
0,2512 g gaben 0,3383 g AgBr.

Berechnet für $C_{13}H_{10}NBr_3$:		Gefunden:	
N	3,34	3,38	3,39 %
Br	57,11	57,20	57,14 „ .

Benzyliden-2,4-dibromanilinhydrobromid,



70 g Benzyliden-p-bromanilindibromid werden mit 100 ccm absolutem Alkohol übergossen, wobei unter starker Wärmeentwicklung zum Teil Lösung mit hellbrauner Farbe erfolgt; zur Vervollständigung der Lösung wird dann noch einige Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die beim Erkalten ausfallenden Krystalle werden abgesaugt, mit wenig eiskaltem absolutem Alkohol nachgewaschen und getrocknet; gelbes Krystallpulver.

0,2360 g gaben 8,8 ccm N bei 22° und 753 mm.
0,3190 g gaben 11,0 ccm N bei 22° und 762 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{10}NBr_3$:		Gefunden:	
N	3,34	4,17	3,99 % .

Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation wird mit 250 ccm trockenem Äther versetzt, wobei noch reichliche Mengen des Hydrobromids ausfallen; abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und getrocknet; gelbes krystallines Pulver. Die Gesamtausbeute beträgt 30 g.

0,1746 g gaben 5,9 ccm N bei 23° und 753 mm.
0,3252 g gaben 10,8 ccm N bei 27° und 752 mm.
0,2529 g gaben 0,3370 g AgBr.
0,2094 g gaben 0,2776 g AgBr.

Berechnet für $C_{13}H_{10}NBr_3$:		Gefunden:	
N	3,34	3,80	3,75 %
Br	57,11	56,68	46,42 „ .

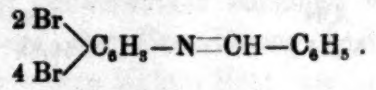
2,4-Dibromanilin.

181 g Benzylidenanilin (1000 MM) werden in der weiter oben geschilderten Weise in Chloroformlösung bromiert und zu der so erhaltenen Chloroformsuspension des Benzylidenanilindibromids langsam 80 g Pyridin (1000 MM) hinzutropfen gelassen, wobei unter schwacher Wärmeentwicklung das Dibromid zum Teil in Lösung geht; gleichzeitig fällt aber wieder ein krystalliner Körper aus. Ohne Rücksicht auf diesen wird wieder auf 5° abgekühlt und unter fortwährendem Rühren abermals eine Lösung von 160 g Brom (1000 MM) in 100 ccm Chloroform hinzutropfen gelassen, wobei wieder darauf geachtet wird, daß die Temperatur nicht über 25° steigt. In den so erhaltenen orangegelben Brei werden nun 400 ccm absoluter Alkohol eingerührt und das Ganze in 1,5 Liter verdünnter Schwefelsäure (10 ccm konz. Schwefelsäure, 100 ccm Wasser) gegossen und Wasserdampf eingeleitet, bis kein Geruch nach Benzaldehyd mehr wahrnehmbar ist und bis im Kühlrohr farblose Krystalle auftreten. Im Kolben hinterbleibt eine farblose Lösung und ein dunkles Öl, welches aber sehr bald zu einem festen Krystallkuchen erstarrt. Die heiße schwefelsaure Lösung wird von dem Krystallkuchen abgegossen, letzterer in einer Reibschale fein zerrieben und mit 1,5 Liter verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, wobei er sich nicht wieder verflüssigt. Die schwefelsauren Lösungen erstarren beim Erkalten zu einem dicken Brei farbloser glänzender Blättchen von schwefelsaurem 2,4-Dibromanilin; durch Einwirkung von Ammoniak wird das schwefelsaure Salz in die freie Base verwandelt und diese aus Alkohol umkrystallisiert. Derbe Prismen, die den Schmelzpunkt 80° des 2,4-Dibromanilins zeigen. Ausbeute: 123 g, entsprechend 48% der Theorie.

Der beim Auskochen mit Schwefelsäure ungelöst zurückgebliebene Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisiert, wobei

lange farblose seidenglänzende Nadeln entstehen, die den Schmelzpunkt 120° des 2,4,6-Tribromanilins zeigen. Ausbeute: 62 g.

Benzyliden-2,4-dibromanilin,

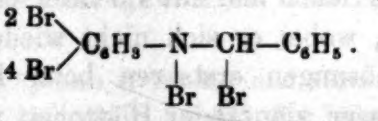


90 g 2,4-Dibromanilin werden mit 100 ccm absolutem Alkohol und 40 g Benzaldehyd eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und der Alkohol abdestilliert; das rückständige Öl erstarrt auf Zusatz einiger Kryställchen Benzyliden-2,4-dibromanilin zu einem festen Krystallkuchen, der aus Alkohol umkrystallisiert wird. Ausbeute: 100 g, entsprechend 83% der Theorie. Schwach gelbe Nädelchen, die bei 67° schmelzen. Der Körper bildet mit Alkohol sehr leicht übersättigte Lösungen; man kann derartige konzentrierte Lösungen stundenlang stehen lassen, ohne daß Krystallisation erfolgt; beim Abkühlen mit Eis trennt sich die Lösung in zwei Schichten und erst auf Zusatz einiger Kryställchen tritt Krystallisation ein.

0,4507 g gaben 16,2 ccm N bei 16° und 752 mm.
0,3652 g gaben 13,1 ccm N bei 16° und 752 mm.
0,2900 g gaben 0,3183 g AgBr.
0,2991 g gaben 0,3188 g AgBr.

Berechnet für $C_{13}H_9NBr_2$:		Gefunden:	
N	4,13	4,14	4,12 %
Br	47,16	46,71	46,34 „ .

Benzyliden-2,4-dibromanilindibromid,



60 g Benzyliden-2,4-dibromanilin werden in 100 ccm Chloroform gelöst und in der schon öfters geschilderten Weise mit einer Lösung von 28 g Brom in 20 ccm Chloroform bromiert. Der orangegelbe Brei wird abgesaugt und getrocknet. Orangegelbe, sehr feine Nadeln, die bei 115°—120° unter Gasentwicklung zu einer rotbraunen Flüssigkeit schmelzen. Ausbeute: 60 g, entsprechend 68% der Theorie.

0,4600 g gaben 10,4 ccm N bei 17° und 752 mm.
0,5492 g gaben 13,2 ccm N bei 17° und 752 mm.
0,2540 g gaben 0,3838 g AgBr.
0,2050 g gaben 0,3114 g AgBr.

Berechnet für $C_{13}H_9NBr_4$:		Gefunden:	
N	2,81	2,58	2,75 %
Br	64,10	64,31	64,64 „

2,4,6-Tribromanilin.

27 g Benzyliden-2,4-dibromanilindibromid wurden mit 20 ccm absolutem Alkohol übergossen, wobei unter schwacher Wärmeentwicklung zum Teil Lösung mit braungelber Farbe erfolgte. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade gingen noch weitere Anteile in Lösung; bevor aber vollständige Lösung eingetreten war, begannen sich Krystalle abzuscheiden und bald war das Ganze zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Die abgesaugten und getrockneten Krystalle begannen sich bei 180° zu bräunen und schmolzen unter heftiger Gasentwicklung bei 195°—196°. In dem Körper liegt bromwasserstoffsaures 2,4,6-Tribromanilin vor. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurden derbe, sternförmig gruppierte Prismen erhalten, die den Schmelzpunkt 120° des 2,4,6-Tribromanilins zeigten.

0,3786 g gaben 14,0 ccm N bei 17° und 751 mm.

Berechnet für $C_6H_4NBr_3$:		Gefunden:
N	4,25	4,24 %.

27 g Benzyliden-2,4-dibromanilindibromid wurden mit 20 ccm absolutem Alkohol und 6 g Pyridin übergossen, wobei unter schwacher Wärmeentwicklung zum Teil Lösung mit brauner Farbe erfolgte; es wurde dann noch einige Zeit lang auf dem Wasserbade erhitzt, wobei vollständige Lösung eintrat; beim Erkalten krystallisierten reichliche Mengen derber farbloser Krystalle aus, die den Schmelzpunkt 120° zeigten; beim Umkrystallisieren aus Alkohol wurden lange seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 120° erhalten; es liegt also 2,4,6-Tribromanilin vor.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CVII. Orthoameisensäureester als Alkylierungsmittel;

von

R. Frh. von Walther.

Die Orthosäureester sind noch verhältnismäßig wenig zur Gewinnung von organischen Verbindungen verwendet worden, da ihre Darstellung nicht ganz einfach ist. Der bekannteste Vertreter der Klasse ist der Orthoameisensäureester, der meistens als Äthylester dargestellt wird. Es ist bekannt, daß dieser sich mit aromatischen primären Basen zu Methenylamidinen umsetzen läßt, eine Ausdehnung dieser Reaktion auf Homologe des Esters hat bis jetzt nicht stattgefunden, ebensowenig scheint das Verhalten aliphatischer primärer Basen gegenüber den Orthosäureestern untersucht zu sein. Orthoameisensäureester hat auch Verwendung gefunden zu Grignardschen Synthesen. Mit stärkeren Säuren wird er äußerst leicht hydrolytisch zerlegt, die Einwirkung von Essigsäure läßt Essigsäureäthylester, diejenige von Benzaldehyd den Benzylidendiäthyläther entstehen. Ob derartige Umsetzungen sich erweitern lassen, so daß eine allgemeiner anwendbare Methode der Veresterung von Säuren bzw. eine solche der Gewinnung von Äthern aus Aldehyden resultieren kann, ist aus dem vorliegenden Material noch nicht zu ersehen.

Vorliegende Untersuchung zeigt, daß es möglich ist, Phenole bestimmter Konstitution durch Einwirkung von o-Ameisensäureäthyläther zu Phenoläthern zu alkylieren.

Pikrinsäureäthyläther (symm. Trinitrophenetol), $C_6H_2(NO_2)_3O.C_2H_5$.

Wird eine wäßrige Lösung der Pikrinsäure mit Orthoameisensäureäther erhitzt, so wird dieser sehr schnell hydrolytisch gespalten. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur bringt die wäßrige Pikrinsäurelösung den Äther beim Umschütteln auffallend rasch in Lösung, das Trinitrophenol krystallisiert

beim Abkühlen unverändert wieder aus. Die Pikrinsäure verhält sich also genau so wie die starken anorganischen Säuren, die hohe Acidität des Trinitrophenols ist bekannt. Die Spaltungsgeschwindigkeit des Orthosäureäthers ist abhängig von der Acidität der Säure.

Anders verläuft die Einwirkung beider Komponenten, wenn der Ansatz unter Ausschaltung von Wasser durchgeführt wird. Es entsteht dann der Pikrinsäureäther. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$HC(OC_2H_5)_3 + C_6H_2(NO_2)_3OH = C_6H_2(NO_2)_3O \cdot C_2H_5 + C_2H_5OH + HCOOC_2H_5.$$

Die beste, nämlich die theoretische Ausbeute ergibt sich, wenn gleiche Gewichtsteile Pikrinsäure und Orthoameisensäureäther (z. B. je 10 g) im Ölbade langsam bis auf ca. 170° erhitzt und die entstehenden Spaltungsprodukte, Alkohol und Ameisensäureester, gleichmäßig abdestilliert werden. Ein eintretendes Stillstehen der Umsetzung im Sinne des chemischen Gleichgewichts ist hierdurch am einfachsten verhindert und die Umsetzung wird ganz hochprozentig. Bei 100° ungefähr tritt Lösung der Pikrinsäure im Orthoameisensäureäther ein und damit die Reaktion. Die weitere Erhitzung auf 170° braucht bei obiger Menge nur eine halbe Stunde lang zu dauern. Während des Abkühlens erstarrt der Ansatz zu einer festen, gelben Krystallmasse, welche zur Entfernung der noch vorhandenen geringen Menge Pikrinsäure mehrmals mit Wasser ausgekocht wird. Der entstandene Äther schmilzt dabei zu einem dunklen Öle, löst sich aber nur ganz wenig in Wasser. Heiß abfiltriert und nach dem Erstarren getrocknet wird der Pikryläther am besten aus Ligroin umkrystallisiert. Man erhält schöne, weiße Nadeln vom Schmp. 78,5°.

1. 0,1005 g gaben 14,2 ccm N bei 15° und 751 mm.
2. 0,1844 g gaben 19,6 ccm N bei 22° und 749 mm.

Berechnet $C_8H_7O_7N_3$:		Gefunden:	
N	16,21	1. 16,28	2. 16,19 %.

Nach der Analyse und nach der Übereinstimmung der Eigenschaften des erhaltenen Körpers mit den in der Literatur angegebenen liegt also Pikryläther vor. Wird dieser in alkoholischer Lösung mit alkoholischem Ammoniak versetzt, so fällt sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag von

Pikramid, welches nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmp. 186°—187° zeigt.

2,4-Dinitrophenetol, $C_6H_3(NO_2)_2O.C_2H_5$.

Da die Acidität des Dinitrophenols geringer ist als diejenige der Pikrinsäure, so war es unwahrscheinlich, daß eine Umsetzung desselben mit Orthoameisenäther zu erreichen sein würde. Bei gleichen Versuchsbedingungen wie im vorhergehenden Versuch ist die Umsetzung der Komponenten allerdings so unvollständig, daß es vorteilhafter ist, die Bedingungen zu verschärfen. Es wurden deshalb 10 g 2,4-Dinitrophenol mit 10 g Orthosäureäther direkt über freier Flamme erhitzt, wobei nicht nur Ameisenester und Alkohol, sondern auch etwas Orthoäther abdestilliert wurde. Durch zeitweise Zugabe frischen Orthoäthers kann dieser Verlust ausgeglichen werden. Beim Abkühlen erstarrt dann der Ansatz zu einer gelben, krystallinischen Masse, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser weiße Nadeln vom Schmp. 86° ergab. Die Ausbeute war gegen 50% der Theorie.

0,1621 g gaben 19,0 ccm N bei 22° und 756 mm.

Berechnet für $C_8H_8O_5N_2$:		Gefunden:
N	13,21	13,14 %.

Die Ausbeute wird sich voraussichtlich bei Verschärfung der Reaktionsbedingungen erhöhen lassen. Die Fähigkeit des Dinitrophenols, den Orthoameisenäther unter Bildung von Phenoläther zu zerlegen, gibt den Hinweis auf eine mögliche erweiterte Anwendung der Reaktion zur Erzeugung von Äthern aus geeignet derivierten Phenolen und Polyoxybenzolen.

Daß dabei auch kompliziertere Umsetzungen eintreten können, zeigt das Verhalten des Resorcins, welches energisch reagiert unter Dunkelfärbung des Ansatzes und einen mit Ammoniak fluoreszierenden, in Natronlauge mit intensiv rosavioletter Farbe löslichen Körper ergibt.

Auch sind vergleichende Studien erwünscht über Orthoester aus Säuren und Alkoholen höheren Molekulargewichts. Da diese Orthoester sich durch Umkochung aus dem Orthoameisenäther gewinnen lassen, so werden sie voraussichtlich weniger reaktionsfähig als dieser sein und der Methyläther wird sich am besten ausnutzen lassen.

CHEMISTRY LIBRARY

Erschienen am 15. April 1915.

JUN 5 1915
UNIV. OF WISC.

1915. No. 7 u. 8.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 91.

SIEBENTES UND ACHTES HEFT.

LEIPZIG, 1915.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

☞ *Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24,—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande ℳ 1,50, nach dem Auslande ℳ 2,50.*

Inhalt.

Seite

Hartwig Franzen und Ludwig Hauck: Über Formaldehydsalze 281

Wilhelm Pollak: Zur Kenntnis der Nitrotolylglycine 285

O. Hinsberg: Über β-Naphtolsulfid und Isosulfid. (II. Abhandlung.) 307

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

M. Busch und Wilh. Dietz: Zur Kenntnis des Methenyldiphenylhydrazidins (Phenylimino-phenylhydrazino-methan) 315

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CVIII. R. Frh. von Walther: Über Gewinnung von Pikraten des Alkylpyridiniums und analoger Basen 329

CIX. R. Frh. von Walther: Zur Wasserlöslichkeit des Glases 332

Preisausschreiben betreffend Verwendung des Kalkstickstoffs . 333

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:

Geheimrat Prof. Dr. Ernst von Meyer, Dresden, Lessingstr. 6.

Für das Laboratorium unserer Kartoffelstärke-, Sirup- und Dextrin-Fabrik suchen wir einen jungen Chemiker. Aussicht auf Lebensstellung vorhanden. Stärkefabrik der Deutschen Brüder Unität, Gloger.

Über Formaldehydsalze;

von

Hartwig Franzen und **Ludwig Hauck.**

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.]

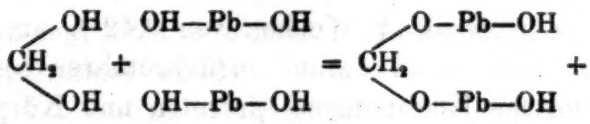
Gelegentlich einer Kondensation von Formaldehyd zu Zucker mit Hilfe von Bleihydroxyd machte der eine von uns (Franzen) die Beobachtung, daß das letztere sich in festen krystallinen Krusten an den Wänden des Reaktionsgefäßes festsetzte und daß sich außerdem aus der Flüssigkeit feine flimmernde, farblose Krystallblättchen abschieden. Da in diesen Körpern vielleicht Zwischenprodukte der Zuckerbildung vorlagen, schien es geboten, sie einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Nachdem erkannt worden war, daß die fraglichen Verbindungen Bleisalze des Formaldehyds waren, wurden auch noch andere Metallhydroxyde auf ihr Verhalten gegen diesen Aldehyd untersucht und es konnte so eine ganze Reihe von Formaldehydsalzen gewonnen werden.

Zunächst wurde das Verhalten des Formaldehyds gegen Bleihydroxyd eingehend untersucht. Das käufliche Bleihydroxyd enthält immer Klumpen, die sich beim Schütteln mit Formaldehydlösung nur schwer oder überhaupt nicht zerteilen lassen; es ist deshalb notwendig, das Bleihydroxyd durch Fällen einer Bleiacetatlösung mit der berechneten Menge Natronlauge und gutem Auswaschen herzustellen. Wird solches Bleihydroxyd mit einer verdünnten Formaldehydlösung übergossen, gut durchgeschüttelt und dann ruhig stehen gelassen, so setzt sich das Formaldehydblei bald in krystallinen Krusten an den Wänden des Reaktionsgefäßes fest und es besteht die Möglichkeit, daß diese Krusten noch unverändertes Bleihydroxyd eingeschlossen halten. Um einwandsfreie Präparate, die sich auch gut aus der Flasche entfernen lassen, zu erhalten, ist es deshalb notwendig, sofort nach dem Hinzufügen des Formaldehyds eine halbe Stunde lang kräftig mit der Hand zu schütteln; nach

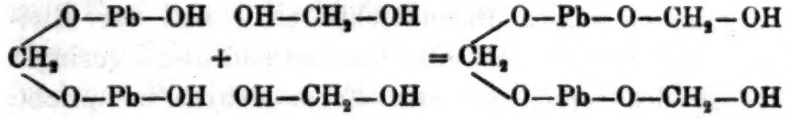
dieser Zeit ist die Hauptreaktion vorbei und man kann die Flasche, ohne Krustenbildung befürchten zu müssen, auf einer Schüttelmaschine weiter schütteln. Nach 24 stündigem Schütteln wird möglichst scharf abgesaugt und ohne zu waschen im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure so lange getrocknet, bis das Kali wieder trocken geworden ist. Man erhält so das Bleisalz des Formaldehyds als blendend weißes, stark nach Formaldehyd riechendes Pulver, welches sich in verdünnter Salpeter- und Essigsäure klar auflöst.

Bei dem ersten Versuch wurde auf die aus 300 MM Bleiacetat bereitete Menge Bleihydroxyd 2400 MM Formaldehyd einwirken gelassen; dann wurde der Versuch mit genau denselben Konzentrationsverhältnissen wiederholt, um zu sehen, ob die Versuche reproduzierbar sind; die Analysendaten zeigen, daß dies der Fall ist. Um zu sehen, ob die Zusammensetzung des Salzes von der Konzentration des Formaldehyds stark abhängig ist, wurde der Versuch unter sonst gleichen Bedingungen, aber nur mit 1200 MM Formaldehyd, also der Hälfte wie im vorhergehenden Versuch, angesetzt. Wie die Analysenzahlen zeigen, ist die Zusammensetzung des Salzes innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe geblieben. Von der Konzentration des Formaldehyds ist die Zusammensetzung des Salzes also innerhalb der gewählten Konzentrationsgrenzen unabhängig. Diese Unabhängigkeit der Zusammensetzung des Körpers von der Konzentration des Formaldehyds spricht dafür, daß tatsächlich ein Salz des Formaldehyds vorliegt und nicht etwa eine Mischung von Bleihydroxyd und Trioxymethylen; wenn eine solche Mischung vorläge, dürfte der Körper sich ja auch nicht in verdünnter Essigsäure und verdünnter Salpetersäure klar auflösen.

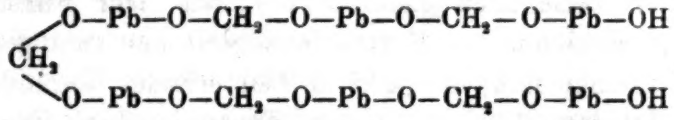
Das so gewonnene Salz enthält im Mittel 80,87% Pb und 9,50% Formaldehyd; hieraus berechnet sich das Molekularverhältnis von 1,234 Pb:1 Formaldehyd oder von 6,170 Pb: 5 Formaldehyd; das wahrscheinliche Verhältnis ist also 6 Pb: 5 Formaldehyd. Um zu einer Konstitutionsformel für das Salz zu gelangen, dürfte wohl die einfachste Annahme die sein, daß sich zunächst 1 Mol. Formaldehyd in seiner Glykolform mit 2 Mol. Bleihydroxyd unter Austritt von 2 Mol. Wasser verbindet:



An diesen Körper lagern sich dann wieder 2 Mol. Formaldehyd unter Wasserzutritt an:



Dieser Körper verbindet sich dann wechselweise wieder mit Bleihydroxyd und Formaldehyd, bis schließlich folgende Verbindung entsteht:



die auf 6 Pb 5 Formaldehyd enthält; aus der Formel berechnet sich ein Gehalt von 82,47% Pb und 9,96% Formaldehyd, während im Mittel 80,87% Pb und 9,50% Formaldehyd gefunden wurden; das Salz muß also noch etwas enthalten, was die Prozentzahlen herabdrückt und dieses Etwas kann, da ja mit einer wäßrigen Formaldehydlösung und mit reinem Bleihydroxyd gearbeitet wurde, nur Wasser sein. Wenn man annimmt, daß der Körper 2 Moleküle Wasser enthält, so berechnen sich 80,55% Pb und 9,73% Formaldehyd, was mit den gefundenen Werten recht gut übereinstimmt. Es fragt sich nun noch, ob die zwei Moleküle Wasser Konstitutionswasser, oder ob sie nur adsorbiert sind. Der Körper wurde, wie schon weiter oben erwähnt, über konz. Schwefelsäure und Kalistangen so lange getrocknet, bis die letzteren, die sich zunächst mit einer Schicht Kalilauge bedeckten, wieder trocken geworden waren. Wäre das Wasser nur adsorbiert, so müßte es unter diesen Verhältnissen herausgehen; es dürfte doch wohl sehr unwahrscheinlich sein, daß adsorbiertes Wasser einen kleineren Dampfdruck besitzt, als höchst konzentrierte Kalilauge. Die zwei Moleküle Wasser sind also als Konstitutionswasser aufzufassen.

Bei längerem Stehen im Dunkeln in einer gut verschlossenen Flasche verliert das Präparat allmählich einen Teil seines Formaldehydgehaltes. So war der Formaldehydgehalt

eines Präparates innerhalb 8 Wochen von 9,42% auf 6,37% gefallen. Das dürfte wohl darauf zurückzuführen sein, daß allmählich chemische Umsetzungen eintreten und Körper entstehen, die nicht mehr mit alkalischer Jodlösung reagieren.

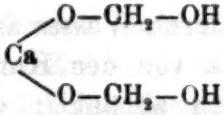
Beim Erhitzen auf Temperaturen von ca. 140° verliert das Salz allmählich seinen Formaldehydgehalt und der Bleigehalt nimmt zu. Die Gewichtsabnahme ist bedeutend geringer als der Menge des verschwundenen Formaldehyds entspricht, sie ist jedoch größer, als wenn nur die in dem Salz enthaltenen zwei Moleküle Wasser fortgegangen wären. Wenn nur das Wasser entweicht, müßte der Gewichtsverlust 2,33% betragen, während er tatsächlich gleich 3,95% ist. Der Formaldehyd geht beim Erhitzen des Formaldehydbleis nur zum geringsten Teil als solcher fort; der größte Teil erleidet Veränderungen und bleibt dann in veränderter Form in dem Erhitzungsrückstand.

Auch aus Bleioxyd und Formaldehyd läßt sich Formaldehydblei gewinnen; jedoch geben die so erhaltenen Präparate etwas andere Analysenzahlen; sie sind auch nicht so rein weiß, wie die aus Bleihydroxyd erhaltenen; meistens haben sie einen Stich ins rötliche. Reibt man Bleiglätte mit 40prozent. Formaldehydlösung zu einer dicken Paste an, so erstarrt diese nach ganz kurzer Zeit zu einer steinharten Masse von Formaldehydblei.

Nachdem die Untersuchung des Formaldehydbleis beendet war, wurde zunächst das Verhalten von Kalk gegenüber Formaldehyd studiert, da ja Kalk neben Bleihydroxyd am häufigsten zur Kondensation dieses Aldehyds benutzt wird. Gibt man zu einer dünnen Kalkmilch 40prozent. Formaldehydlösung und schüttelt um, so erstarrt das Ganze sofort zu einem dicken Brei von Formaldehydcalcium, der sich verhältnismäßig gut absaugen läßt. Durch Trocknen im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure erhält man den Körper in Form eines schneeweißen nach Formaldehyd riechenden Pulvers, welches sich in verdünnten Säuren klar löst.

Im Mittel enthält der Körper 29,56% Ca und 40,53% Formaldehyd; daraus berechnet sich das Molekularverhältnis von 1 Ca:1,831 Formaldehyd; es ist also wahrscheinlich, daß

das Salz auf 1 Ca 2 Formaldehyd enthält; ihm kommt also die Konstitutionsformel



zu. Eine solche Verbindung würde 29,91% Ca und 44,75% Formaldehyd enthalten. Der Kalkgehalt stimmt mit den gefundenen Werten gut überein, jedoch ist der ermittelte Formaldehydgehalt zu niedrig. Diese Unstimmigkeit läßt sich vielleicht in folgender Weise erklären. Der trockene Formaldehydkalk verliert beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator sehr rasch einen Teil seines Formaldehyds. Eine Probe mit 40,64% Formaldehyd wurde 3 Tage lang im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure aufbewahrt; nach dieser Zeit enthielt der Körper nur noch 38,14%; der Formaldehydgehalt ist also innerhalb dreier Tage um 2,5% gefallen. Da es nun immerhin einige Tage dauert, bis die Formaldehydkalkpaste im Vakuumexsiccator zu einem trockenen Pulver eingetrocknet ist, dürfte auch schon während dieser Zeit ein Teil des Formaldehyds fortgehen und so den Fehlbetrag bedingen.

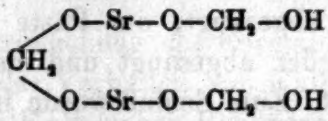
Um das Trocknen zu beschleunigen und so vielleicht Körper mit höherem Formaldehydgehalt zu erhalten, wurde versucht, die überschüssige Formaldehydlösung durch Alkohol zu verdrängen. Formaldehydcalcium wurde in der gewöhnlichen Weise dargestellt, abgesaugt, die Paste durch Schütteln in Alkohol verteilt wieder abgesaugt und dieses Verfahren noch mehrmals wiederholt. Zum Schluß wurde im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. So vorbehandelt trocknet die Paste natürlich viel schneller, aber der Körper enthält nur ca. 34% Formaldehyd, während der nach der ersten Methode gewonnene 40,53% enthält. Formaldehydcalcium wird also schon durch Alkohol in ziemlich weitgehendem Maße zersetzt. Um dies noch weiter zu beweisen, wurde 10 g Formaldehydcalcium mit einem Gehalt von 40,35% Formaldehyd mit 250 ccm absolutem Alkohol 1 Stunde lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt und nach dem Trocknen wieder analysiert; es enthielt dann nur noch ca. 37% Formaldehyd.

In viel weitgehenderem Maße als durch Alkohol wird der Formaldehydkalk durch Wasser zersetzt. 10 g Formaldehyd-

kalk mit 40,38% Formaldehyd enthielten nach 12stündigem Schütteln mit 300 ccm Wasser nur 7,65%. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit durch Wasser ist die Zusammensetzung des Körpers auch stark von der Konzentration der verwendeten Formaldehydlösung abhängig; diese Verhältnisse sind eingehend im experimentellen Teil dargelegt.

Beim Erhitzen auf 140° verhält sich Formaldehydkalk ganz ähnlich wie Formaldehydblei; der größte Teil des Formaldehyds verschwindet, während der Kalkgehalt zunimmt. Der Gewichtsverlust ist jedoch nicht so groß wie der an Formaldehyd; ein Teil des Formaldehyds bleibt also in veränderter Form in dem Erhitzungsrückstand. Bei längerem Aufbewahren in einer verschlossenen Flasche treten ebenfalls Veränderungen ein, was sich durch das Sinken des Formaldehydgehaltes bemerkbar macht. Mitunter bilden sich an einigen Punkten der Masse braune Flecken und von hier aus schreitet dann die Zersetzung weiter fort, bis schließlich die ganze Masse braun geworden ist; andere Proben halten sich dagegen anscheinend ganz unverändert.

Auf ganz gleiche Weise wie das Calciumsalz läßt sich auch das Strontiumsalz in Form eines schneeweißen nach Formaldehyd riechenden Pulvers gewinnen. Aus den Analysen berechnet sich das Molekularverhältnis von 2 Sr: 2,958 Formaldehyd; dem Körper kommt also die Konstitutionsformel



zu. Für diesen Körper berechnen sich 55,58% Sr und 28,56% Formaldehyd, während 39,98% Sr und 20,25% Formaldehyd gefunden wurden; es muß also ebenso wie beim Bleisalz noch Wasser hinzukommen; wird der Körper mit 7 Molekülen Wasser berechnet, so enthält er 39,71% Sr und 20,40% Formaldehyd, was mit den gefundenen Zahlen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt. Wenn beim Bleisalz vielleicht noch einige Zweifel herrschen konnten, ob die 2 Moleküle Wasser Konstitutionswasser oder adsorbiertes Wasser seien, so dürfte beim Formaldehydstrontium mit seinen 7 Molekülen Wasser kein Zweifel mehr vorhanden sein; der über Kali und Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknete Körper ent-

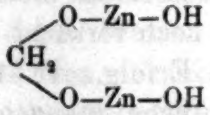
hält 28,54% Wasser; eine solche Menge dürfte unter diesen Umständen wohl kaum adsorbiert bleiben.

Es wurde nun auch noch versucht ein Formaldehydbaryum zu erhalten; leider ohne Erfolg. In 40prozent. Formaldehyd lösen sich sehr beträchtliche Mengen Barythydrat zu einer dicken Flüssigkeit auf; wird nun noch mehr fein gepulvertes Barythydrat eingetragen, so erstarrt das Ganze zu einem farblosen Brei. Wird dieser Brei abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet, so beginnt nach kurzer Zeit eine lebhafte Zersetzung und die Masse verflüssigt sich zu einem gelbbraunen Brei. Auch durch Fällen der mit Baryt gesättigten Formaldehydlösung mit Alkohol ließ sich kein Formaldehydsalz gewinnen; es schieden sich allerdings schöne farblose Krystalle ab, die sich aber als Barythydrat erwiesen. Von den Formaldehydsalzen der Erdalkalimetalle ist das Kalksalz am schwersten, das Baryumsalz am leichtesten löslich.

Formaldehydmagnesium wurde ähnlich wie die vorhergehenden Salze durch längeres Schütteln von Magnesia mit Formaldehydlösungen als farbloses nach Formaldehyd riechendes Pulver gewonnen. Der Körper enthielt recht beträchtliche Mengen Formaldehyd — ca. 28,5% — löste sich jedoch nicht klar in verdünnten Säuren. Da die verwendete Magnesia dies auch nicht tat, enthält das Salz jedenfalls noch unveränderte Magnesia; deshalb wurde auf die Aufstellung einer Konstitutionsformel verzichtet.

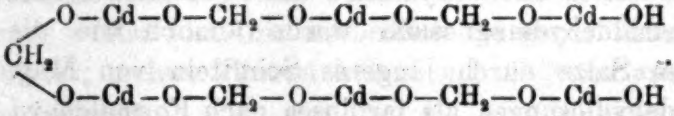
Zur Darstellung des Formaldehydzinks mußte ein anderer Weg als bei den bisher beschriebenen Salzen eingeschlagen werden, da sich Zinkhydroxyd nur schwer in reinem Zustande gewinnen läßt. Zunächst wurde durch Mischen äquimolekularer Mengen Formaldehydlösung und Natriumhydroxydlösung eine Formaldehydnatriumlösung dargestellt und diese dann mit einer wäßrigen Lösung der berechneten Menge Zinksulfat versetzt. Das ausgeschiedene Formaldehydzink wurde abgesaugt, mit Formaldehydlösung gewaschen und getrocknet. Es bildet ebenso wie die anderen Formaldehydsalze ein farbloses, nach Formaldehyd riechendes Pulver, das sich in verdünnten Säuren klar löst. Aus den mittleren Analysenzahlen — 11,65% Formaldehyd und 52,17% Zn — berechnet sich das Molekularverhältnis zu 1 Formaldehyd : 2,060 Zn; der Körper enthält

also auf 1 Formaldehyd 2 Zn und ihm kommt die Konstitutionsformel



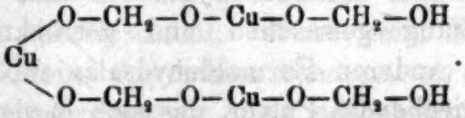
zu. Für diesen Körper berechnet sich 14,24% Formaldehyd und 62,0% Zn; er muß also mit 2 Molekülen Wasser krystallisieren. Für einen solchen Körper berechnen sich 12,16% Formaldehyd und 52,97% Zn; was mit den gefundenen Werten einigermaßen übereinstimmt.

Auf gleiche Weise wie das Zinksalz wurde auch das Cadmiumsalz gewonnen. Aus den mittleren Analysenzahlen berechnet sich das Molekularverhältnis 5 Formaldehyd: 5,855 Cd; in dem Körper dürften wohl 5 Formaldehyd auf 6 Cd kommen; es ist ihm also die folgende Konstitutionsformel zuzuschreiben:



Da die für diesen Körper berechneten Prozentzahlen gegenüber den gefundenen noch zu hoch sind, muß er mit Wasser krystallisieren. Für das Salz mit 9 Molekülen Wasser berechnet sich 15,64% Formaldehyd und 61,29% Cd, was mit den gefundenen Werten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

Auch ein Kupfersalz konnte ebenso wie das Zink- und Cadmiumsalz in Form eines grünen, nach Formaldehyd riechenden Pulvers, welches sich in verdünnten Säuren klar löst, gewonnen werden. Aus den mittleren Analysenzahlen — 47,01% Cu und 29,54% Formaldehyd — berechnet sich das Molekularverhältnis 3,006 Cu : 4 Formaldehyd; in dem Körper kommen also auf 3 Cu 4 Formaldehyd; seine Konstitutionsformel ist also:



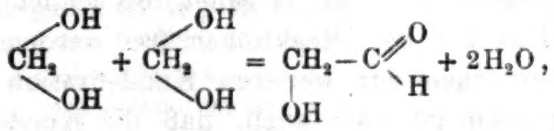
Da die für diesen Körper berechneten Prozentzahlen noch zu hoch sind, muß noch Wasser hinzukommen; wenn der Körper mit 2 Molekülen krystallisiert, berechnen sich 29,09%

Formaldehyd und 46,20% Cu, was mit den gefundenen Werten ganz gut übereinstimmt.

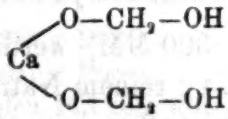
Versuche zur Darstellung des Nickelsalzes schlugen fehl; der durch doppelte Umsetzung von Formaldehydnatriumlösung mit Nickelsulfatlösung erhaltene Niederschlag war so schleimig, daß er sich nicht absaugen ließ. Das Eisen- und Aluminiumsalz konnten ebenfalls nicht erhalten werden, da die beiden Hydroxyde sich nicht mit Formaldehyd umsetzten.

Zum Schluß wurde noch versucht, Formaldehydnatrium durch Eindampfen seiner konzentrierten Lösung bei einem Druck von 0,13 mm in festem Zustande zu gewinnen. Die hierbei zurückbleibende farblose krystalline Masse enthielt aber nur Spuren von Formaldehyd. Je konzentrierter die Formaldehydlösung wird, desto schneller erfolgt Umsetzung nach der Canizzaroschen Reaktion, Zerfall in Ameisensäure und Methylalkohol, so daß es wohl kaum gelingen dürfte, Formaldehydnatrium in festem Zustande zu erhalten.

Es fragt sich nun noch, welche Bedeutung diese Formaldehydsalze für die Kondensation des Formaldehyds zu Zucker haben. Formaldehyd kondensiert sich zu Zucker ja bekanntlich nur unter dem Einfluß von Metallhydroxyden und als solche werden hauptsächlich Bleihydroxyd und Calciumhydroxyd benutzt. Die Kondensation von Formaldehyd zu Glykolaldehyd wird gewöhnlich durch folgende Gleichung ausgedrückt:

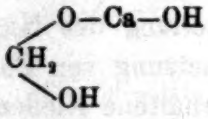


ohne auf die Metallhydroxyde Rücksicht zu nehmen. Wenn eine ziemlich konzentrierte Formaldehydlösung auf Calciumhydroxyd einwirkt, so kommt dem entstandenen Formaldehyd folgende Konstitution zu:

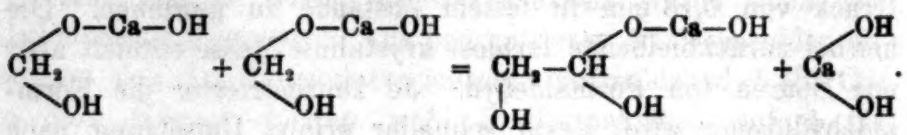


Nun wird aber bei der Kondensation von Formaldehyd zu Zucker mit verhältnismäßig dünnem Formaldehyd gearbeitet und es ist wohl wahrscheinlich, daß hierbei ein etwas anders

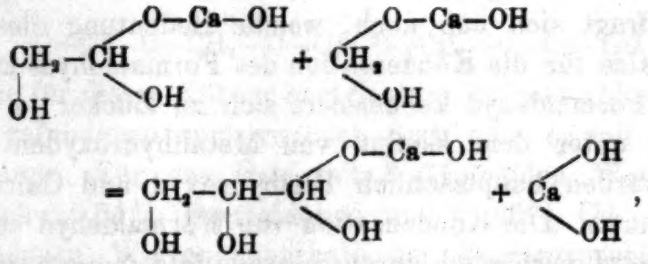
zusammengesetztes Salz des Formaldehyds von folgender Konstitution



entsteht, denn es konnte ja gezeigt werden, daß bei der Einwirkung von verdünnten Formaldehydlösungen auf Kalk Körper mit geringerem Formaldehydgehalt entstehen. 2 Moleküle derartiger Salze vereinigen sich dann unter Austritt von Calciumhydroxyd zu dem Calciumsalz des Glykolaldehyds



Auf dieses wirkt dann ein weiteres Molekül Calciumformaldehyd ein unter Bildung des Calciumsalzes des Glycerinaldehyds



und so kann die Reaktion weiter gehen, bis schließlich Hexosen entstehen. Das bei den Reaktionen frei werdende Calciumhydroxyd dient dann zur weiteren Kondensation von Formaldehyd. Möglich ist aber auch, daß die Kondensation auf diese Weise nur bis zum Glykolaldehyd oder Glycerinaldehyd geht, da diese Körper sich schon ohne Katalysatoren zu Hexosen vereinigen.

Formaldehydblei.

113,6 g Bleiacetat (300 MM) werden in 700 ccm Wasser gelöst, eine Lösung von 24 g reinem Natriumhydroxyd (600 MM) in 100 ccm Wasser hinzugefügt, das Ganze mit Wasser zu 1 Liter aufgefüllt, gut umgeschüttelt und einige Zeit lang stehen gelassen. Nach dem Absitzen des Bleihydroxyds wird die überstehende Flüssigkeit abgehebert, 1 Liter Wasser hinzu-

gefügt, gut durchgeschüttelt und wieder absitzen gelassen; dies wird dann noch dreimal wiederholt. Man erhält so ein sehr fein verteiltes, nicht zu Klumpen zusammengebackenes Bleihydroxyd.

Der Bleihydroxydschlamm wird nun in derselben Flasche, in welcher er bereitet wurde, mit 72 g Formaldehyd (200 MM) als ca. 40prozent. Lösung versetzt, mit Wasser auf 650 ccm aufgefüllt und nun zunächst so lange kräftig mit der Hand geschüttelt (ca. $^1/_2$ Stunde lang), bis die erste Reaktion vorüber ist; dann wird noch 24 Stunden lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt, abgesaugt und ohne zu waschen im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet.

Schneeweißes, stark nach Formaldehyd riechendes Pulver, welches sich schon in der Kälte leicht in verdünnter Salpetersäure und Essigsäure löst. Die Formaldehydbestimmung wurde in folgender Weise durchgeführt: eine bestimmte Menge Substanz wurde in einem 250 ccm-Kolben mit 150 ccm Wasser übergossen und tropfenweise unter Umschütteln so lange verdünnte Essigsäure hinzugefügt, bis Lösung eingetreten war. Nach dem Auffüllen auf 250 ccm wurde in je 50 ccm der Lösung der Formaldehydgehalt nach der Methode von Romijn ermittelt. Der Farbenumschlag läßt sich trotz des ausgeschiedenen Bleijodids sehr gut erkennen. Der Bleigehalt wurde durch Abrauchen der Substanz mit Schwefelsäure und Wägen des Bleisulfats ermittelt.

0,2414 g gaben 0,2858 g $PbSO_4$.
0,3060 g gaben 0,3622 g $PbSO_4$.
0,0873 g verbrauchten 5,5 ccm n/10-J-Lösung.
0,1595 g verbrauchten 9,9 ccm n/10-J-Lösung.

Berechnet für $C_5H_{16}O_{14}Pb_6$:		Gefunden:	
Pb	80,55	80,85	80,83 %
Formaldehyd	9,73	9,52	9,29 „ .

Ein anderes Präparat, welches auf genau dieselbe Weise dargestellt worden war, gab folgende Werte:

0,4163 g gaben 0,4933 g $PbSO_4$.
0,2574 g gaben 0,3041 g $PbSO_4$.
0,2639 g verbrauchten 16,7 ccm n/10-J-Lösung.
0,1645 g verbrauchten 10,3 ccm n/10-J-Lösung.

	Berechnet:	Gefunden:	
Pb	80,55	80,92	80,71 %
Formaldehyd	9,73	9,54	9,42 „ .

Dieses Salz wurde, nachdem es 8 Wochen lang in einer gut verschlossenen Flasche im Dunkeln gestanden hatte, wiederum analysiert.

0,4075 g verbrauchten 16,9 ccm n/10-J-Lösung.
0,2798 g verbrauchten 11,8 ccm n/10-J-Lösung.

Gefunden: Formaldehyd 6,23 6,37 %.

Bei einem weiteren Versuch wurde die Konzentration des Formaldehyds herabgesetzt; es wurde anstatt wie beim ersten Versuch mit 2400 MM nur mit 1200 MM Formaldehyd gearbeitet, während die sonstigen Mengenverhältnisse dieselben blieben; die Konzentration des Formaldehyds war also nur die Hälfte von der beim ersten Versuch.

0,4566 g gaben 0,5412 g $PbSO_4$.
0,5062 g gaben 0,6002 g $PbSO_4$.
0,2037 g verbrauchten 13,1 ccm n/10-J-Lösung.
0,1175 g verbrauchten 7,4 ccm n/10-J-Lösung.
0,1412 g verbrauchten 9,1 ccm n/10-J-Lösung.

	Berechnet für $C_5H_{16}O_{14}Pb_6$:		Gefunden:	
Pb	80,55	—	80,95	80,98 %
Formaldehyd	9,73	9,65	9,45	9,67 „.

Darstellung aus Bleiglätte.

20 g fein gepulverte Bleiglätte wurden mit 50 ccm 40proz. Formaldehyd mehrere Stunden lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt, wobei das Ganze zu einer halbfesten, farblosen losen Masse erstarrte, die sich nur sehr schwer aus der Flasche entfernen ließ. Sie wurde mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben, abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Fast farbloses, schwach rötliches Pulver, welches schwach nach Formaldehyd roch.

0,5054 g gaben 0,5670 g $PbSO_4$.
0,5314 g gaben 0,5968 g $PbSO_4$.
0,4094 g verbrauchten 24,3 ccm n/10-J-Lösung.

Gefunden:	Pb	76,62	76,62 %
	Formaldehyd	8,91	— „.

Auch mit recht verdünnten Formaldehydlösungen läßt sich aus Bleiglätte Formaldehydblei erhalten; jedoch geben die so erhaltenen Produkte Analysenzahlen mit noch größeren Abweichungen. Zu einer Mischung von 3 Liter Wasser und 200 ccm 40prozent. Formaldehyd wurden 300 g fein gepulverte

Bleiglätte gegeben und 3 Stunden lang kräftig gerührt, wobei das Ganze zu einem dicken Brei erstarrte. Nach 2stündigem Stehen wurde abgesaugt und getrocknet.

0,4654 g gaben 0,5590 g $PbSO_4$.
0,5218 g gaben 0,6260 g $PbSO_4$.
0,3328 g verbrauchten 14,9 ccm n/10-J-Lösung.

Gefunden:	Pb	82,03	81,92 %
	Formaldehyd	6,72	— „ .

Verhalten beim Erhitzen.

Zwei Proben Formaldehydblei mit 80,2% Pb und 9,5% Formaldehyd wurden 2 Stunden lang im Xylolbad erhitzt, wobei die Farbe sich nicht änderte.

1,3329 g verloren 0,0551 g.
1,3499 g verloren 0,0569 g.

Gewichtsverlust: 3,98 3,92 % .

In der erhitzten Substanz wurde dann der Formaldehyd- und de Bleigehalt ermittelt.

0,2560 g verbrauchten 0,08 ccm n/10-J-Lösung.
0,2767 g verbrauchten 0,09 ccm n/10-J-Lösung.

Gefunden: Formaldehyd 0,05 0,05 % .

0,8430 g gaben 1,0349 g $PbSO_4$.
1,2098 g gaben 1,4839 g $PbSO_4$.

Gefunden: Pb 83,78 85,74 % .

Formaldehydcalcium.

11,2 g Calciumoxyd (200 MM) werden mit 80 ccm Wasser abgelöscht und zu der wieder erkalteten Kalkmilch unter fortwährendem Umschütteln 60 ccm 40prozent. Formaldehydlösung (800 MM) hinzugefügt, wobei das Ganze zu einem dicken Brei erstarrt. Nach halbstündigem Stehen unter öfterem Umschütteln wird abgesaugt, mit etwas 40prozent. Formaldehydlösung nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Schneeweißes, nach Formaldehyd riechendes Pulver, welches sich in verdünnter kalter Salzsäure vollkommen klar auflöst. Die Formaldybestimmungen wurden in diesem und auch in den anderen Formaldehydsalzen nach einer etwas abgeänderten Romijnschen Methode ausgeführt. 0,5—1,0 g Substanz wurden in 10 ccm n/1-Salzsäure gelöst und zu 250 ccm aufgefüllt. Je 50 ccm dieser Lösung wurden

mit 50 ccm n/10-J-Lösung versetzt und 20 ccm n/1-Kalilauge hinzugegeben. Nach 10 Minuten wurde mit 20 ccm n/1-Salzsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod mit n/10-Thiosulfatlösung titriert. Der Kalkgehalt wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Wägen des Calciumsulfats ermittelt.

0,3734 g gaben 0,3809 g $CaSO_4$.
0,2315 g gaben 0,2371 g $CaSO_4$.
0,1090 g verbrauchten 29,5 ccm n/10-J-Lösung.
0,1262 g verbrauchten 34,0 ccm n/10-J-Lösung.

Berechnet für $C_2H_6O_4Ca$:		Gefunden:	
Ca	29,91	29,96	30,16 %
Formaldehyd	44,75	40,64	40,39 „ .

Um zu sehen, ob reproduzierbare Werte erhalten werden können, wurde der Versuch unter denselben Bedingungen wiederholt.

0,2014 g gaben 0,2028 g $CaSO_4$.
0,3224 g gaben 0,3226 g $CaSO_4$.
0,1410 g verbrauchten 39,3 ccm n/10-J-Lösung.
0,0957 g verbrauchten 26,3 ccm n/10-J-Lösung.

	Berechnet:	Gefunden:	
Ca	29,91	29,65	29,42 %
Formaldehyd	44,75	40,86	41,21 „ .

Da das von Kahlbaum bezogene Calciumoxyd, mit welchem die beiden eben besprochenen Versuche angesetzt worden waren, eventuell etwas Calciumcarbonat enthalten konnte, und ein solcher Gehalt natürlich die Analysenwerte verändern mußte, wurden noch einige Versuche mit carbonatfreiem Calciumoxyd, welches durch Glühen des Kahlbaumschen Präparates bis zur Gewichtskonstanz gewonnen wurde, ausgeführt. Zwei mit so vorbehandeltem Calciumcarbonat gewonnene Proben von Formaldehydkalk gaben folgende Werte:

0,2993 g gaben 0,2959 g $CaSO_4$.
0,1539 g gaben 0,1531 g $CaSO_4$.
0,1317 g verbrauchten 35,5 ccm n/10-J-Lösung.
0,1672 g verbrauchten 44,8 ccm n/10-J-Lösung.

Berechnet für $C_2H_6O_4Ca$:		Gefunden:	
Ca	29,91	29,13	29,29 %
Formaldehyd	44,75	40,45	40,26 „ .

0,3022 g gaben 0,3017 g $CaSO_4$.
0,2989 g gaben 0,2994 g $CaSO_4$.

0,1458 g verbrauchten 39,5 ccm n/10-J-Lösung.
0,1360 g verbrauchten 37,1 ccm n/10-J-Lösung.

	Berechnet:	Gefunden:	
Ca	29,91	29,39	29,52 %
Formaldehyd	44,75	40,62	40,79 „.

Diese Versuche zeigen, daß bei der Darstellung von Formaldehydkalk unter denselben Bedingungen gleiche Körper erhalten werden und ferner, daß das von Kahlbaum bezogene Calciumoxyd genügend rein ist.

Bei längerem Aufbewahren verliert der Formaldehydkalk allmählich einen Teil seines Formaldehydgehaltes. Ein Präparat, welches 40,60% Formaldehyd enthielt, wurde 8 Wochen lang in einer fest verschlossenen Flasche aufbewahrt und dann wieder der Formaldehydgehalt ermittelt.

0,1247 g verbrauchten 30,8 ccm n/10-J-Lösung.
0,1454 g verbrauchten 35,5 ccm n/10-J-Lösung.
Gefunden: Formaldehyd 37,05 36,70 %.

Beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure verschwindet der Formaldehyd noch viel rascher. Eine Probe Formaldehydkalk mit 40,64% Formaldehyd wurde 3 Tage lang im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure aufbewahrt.

0,0830 g verbrauchten 21,1 ccm n/10-J Lösung.
Gefunden: Formaldehyd 38,14 %.

Der Formaldehydgehalt hat also in dieser Zeit um 2,5% abgenommen; der Dampfdruck des Formaldehyds über Formaldehydkalk ist also ganz beträchtlich.

Um zu sehen, welchen Einfluß die Konzentration des Formaldehyds auf die Zusammensetzung des Körpers hat, wurden Versuche mit verschiedenen Formaldehydkonzentrationen angesetzt. Es wurden jedesmal 11,2 g Calciumoxyd mit 80 ccm Wasser abgelöscht und die Kalkmilch mit 80 ccm 30prozent., dann mit 120 ccm 20prozent. und schließlich mit 240 ccm 10prozent. Formaldehyd einige Zeit lang geschüttelt. Es kam also dieselbe Menge Formaldehyd zur Anwendung wie bei den ersten Versuchen, nur die Konzentration war eine andere. Die erhaltenen Produkte wurden abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet.

30prozent. Formaldehyd.

0,2616 g gaben 0,2733 g $CaSO_4$.
0,4638 g gaben 0,4878 g $CaSO_4$.
0,1672 g verbrauchten 43,9 ccm n/10-J-Lösung.
0,1430 g verbrauchten 37,4 ccm n/10-J-Lösung.

Gefunden:	Ca	30,76	30,98 %
	Formaldehyd	39,40	39,28 „.

0,3926 g gaben 0,4019 g $CaSO_4$.
0,2507 g gaben 0,2584 g $CaSO_4$.
0,1036 g verbrauchten 27,0 ccm n/10-J-Lösung.
0,1290 g verbrauchten 33,6 ccm n/10-J-Lösung.

Gefunden:	Ca	30,14	30,55 %
	Formaldehyd	39,17	39,05 „.

20prozent. Formaldehyd.

0,2610 g gaben 0,2680 g $CaSO_4$.
0,2315 g gaben 0,2375 g $CaSO_4$.
0,1448 g verbrauchten 36,3 ccm n/10-J-Lösung.
0,0844 g verbrauchten 21,2 ccm n/10-J-Lösung.

Gefunden:	Ca	30,23	30,18 %
	Formaldehyd	37,67	37,70 „.

0,1943 g gaben 0,1979 g $CaSO_4$.
0,2096 g gaben 0,2123 g $CaSO_4$.
0,1897 g verbrauchten 46,9 ccm n/10-J-Lösung.
0,1676 g verbrauchten 41,7 ccm n/10-J-Lösung.

Gefunden:	Ca	29,99	29,82 %
	Formaldehyd	37,10	37,38 „.

10prozent. Formaldehyd.

0,5803 g gaben 0,5836 g $CaSO_4$.
0,2395 g gaben 0,2391 g $CaSO_4$.
0,1328 g verbrauchten 25,4 ccm n/10-J-Lösung.
0,2205 g verbrauchten 42,8 ccm n/10-J-Lösung.

Gefunden:	Ca	29,63	29,49 %
	Formaldehyd	28,77	29,12 „.

0,4872 g gaben 0,4957 g $CaSO_4$.
0,2006 g gaben 0,2052 g $CaSO_4$.
0,1345 g verbrauchten 26,2 ccm n/10-J-Lösung.
0,2078 g verbrauchten 40,7 ccm n/10-J-Lösung.

Gefunden:	Ca	29,96	30,14 %
	Formaldehyd	29,26	29,43 „.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß mit abnehmender Formaldehydkonzentration der Formaldehydgehalt des Produktes allmählich sinkt, während der Kalkge

derselbe bleibt. Bei Anwendung einer 30prozent. Formaldehydlösung ist der Unterschied gegen den Körper, der mit 40proz. Formaldehyd hergestellt wurde, nur sehr gering; er beträgt ca. 1,5%. Auch der Gehalt des mit 20prozent. Formaldehyd gewonnenen Produktes ist nur wenig kleiner; der Unterschied beträgt ca. 3%. Bedeutend kleiner ist dagegen der Gehalt des mit 10prozent. Formaldehyd gewonnenen Körpers, hier ist der Unterschied ca. 11%.

Verhalten gegen Wasser und gegen Alkohol.

10 g Formaldehydkalk mit 40,38% Formaldehyd wurde mit 300 ccm Wasser 12 Stunden lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt, wobei ein großer Teil in Lösung ging; der Rückstand wurde abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet

0,0846 g verbrauchten 4,3 ccm n/10-J-Lösung.
0,1406 g verbrauchten 7,3 ccm n/10-J-Lösung.
Gefunden: Formaldehyd 7,51 7,79 %.

Ein zweiter Versuch, der unter denselben Bedingungen ausgeführt wurde, ergab folgende Werte:

0,0910 g verbrauchten 6,2 ccm n/10-J-Lösung.
0,1377 g verbrauchten 9,1 ccm n/10-J-Lösung.
Gefunden: Formaldehyd 10,24 9,89 %.

Formaldehydcalcium wird also durch Wasser weitgehend zersetzt.

Da das Trocknen des Formaldehydkalks einige Schwierigkeiten bot, wurde untersucht, ob man nicht das Wasser bzw. die verdünnte Fomaldehydlösung durch Alkohol verdrängen und dann trocknen könne. Zu diesem Zweck wurde Formaldehydkalk wie in den ersten Versuchen hergestellt und abgesaugt. Die feuchte Masse wurde dann so lange mit absolutem Alkohol geschüttelt, bis sie ganz fein verteilt war, und dann wieder abgesaugt; dieses Verfahren wurde wiederholt und dann getrocknet.

0,0616 g verbrauchten 13,9 ccm n/10-J-Lösung.
0,1046 g verbrauchten 23,7 ccm n/10-J-Lösung.
Gefunden: Formaldehyd 33,88 34,01 %.

Auf diese Weise läßt sich also kein Körper mit 40,5% Formaldehyd erhalten. Es wurde dann noch untersucht, wie sich das fertige Produkt gegenüber Alkohol verhält. 10 g mit

40,38% Formaldehyd wurden mit 250 ccm absolutem Alkohol 1 Stunde lang geschüttelt, dann abgesaugt und getrocknet.

0,1527 g verbrauchten 38,4 ccm n/10-J-Lösung.
0,1291 g verbrauchten 32,3 ccm n/10-J-Lösung.

Gefunden: Formaldehyd 37,74 37,59 %.

Formaldehydkalk wird also auch durch absolutem Alkohol zersetzt, wenn auch nicht so weitgehend wie durch Wasser.

Verhalten beim Erhitzen.

Benutzt wurde ein Formaldehydkalk mit 29,52% Ca und 40,83% Formaldehyd. 2 Stunden lang auf 138° erhitzt, wobei Gelbbraunfärbung auftrat.

1,6724 g verloren 0,3148 g.
1,0727 g verloren 0,1995 g.

Gewichtsverlust: 18,82 18,60 %.

In diesen Proben wurde der Formaldehydgehalt ermittelt.

0,2715 g verbrauchten 5,4 ccm n/10-J-Lösung.
0,1746 g verbrauchten 3,2 ccm n/10-J-Lösung.

Gefunden: Formaldehyd 3,72 3,50 %.

In zwei anderen ebenfalls 2 Stunden lang auf 138° erhitzten Proben wurde der Kalkgehalt bestimmt.

1,1676 g gaben 1,4217 g $CaSO_4$.
0,9915 g gaben 1,1918 g $CaSO_4$.

Gefunden: Ca 35,83 35,38 %.

Formaldehydstrontium.

20,7 g Strontiumoxyd (200 MM) werden mit 80 ccm Wasser abgelöscht und der so erhaltene dicke Brei von Strontiumhydroxyd unter Umschütteln und Kühlen mit Eis mit 60 ccm 40prozent. Formaldehydlösung versetzt; dann wird noch $^1/_2$ Stunde lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, abgesaugt, mit wenig 40prozent. Formaldehydlösung nachgewaschen und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Schneeweißes Pulver, welches stark nach Formaldehyd riecht; löst sich leicht in kalter, verdünnter Salzsäure. In Wasser und in Formaldehydlösung ist der Körper bedeutend leichter löslich als Formaldehydkalk. Das Salz beginnt sich schon nach einigen Tagen zu zersetzen; es färbt sich braun unter Entwickelung eines intensiven Caramelgeruches.

0,5570 g gaben 0,4692 g $SrSO_4$.
0,7167 g gaben 0,6043 g $SrSO_4$.
0,2818 g verbrauchten 39,3 ccm n/10-J-Lösung.
0,1853 g verbrauchten 25,7 ccm n/10-J-Lösung.

Berechnet für $C_3H_{22}O_{13}Sr_2$:		Gefunden:	
Sr	39,71	40,18	40,22 %
Formaldehyd	20,40	20,90	20,79 „.

Ein zweites Präparat, welches auf gleiche Weise hergestellt wurde, gab folgende Analysenwerte:

0,2772 g gaben 0,2318 g $SrSO_4$.
0,3503 g gaben 0,2943 g $SrSO_4$.
0,2649 g verbrauchten 35,6 ccm n/10-J-Lösung.
0,1510 g verbrauchten 25,6 ccm n/10-J-Lösung.

	Berechnet:	Gefunden:	
Ca	39,71	39,89	40,07 %
Formaldehyd	20,40	20,18	20,32 „.

Versuche zur Gewinnung von Formaldehydbaryum.

In 120 ccm 40prozent. Formaldehydlösung (1600 MM) wurden allmählich unter fortwährendem Umschütteln 126 g fein gepulvertes Barythydrat (400 MM) eingetragen. 80 g Barythydrat lösten sich vollständig klar in der angewandten Menge Formaldehydlösung auf; bei weiterem Zusatz von Barythydrat wurde die Masse allmählich trübe und es schied sich ein farbloser Körper ab; nachdem alles Barythydrat eingetragen war, wurde noch $^1/_2$ Stunde lang unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, dann abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Nach 2—3stündigem Stehen begann die weiße Masse sich lebhaft zu zersetzen; sie färbte sich braun, verflüssigte sich zum Teil und nahm einen starken Geruch nach verbranntem Zucker an. Ein zweiter Versuch, bei welchem der Exsiccator gekühlt wurde, ergab kein besseres Resultat.

Es wurde dann noch versucht Formaldehydbaryum durch Fällen seiner wäßrigen Lösung mit Alkohol zu gewinnen. 47 g Barythydrat wurden mit 100 ccm Wasser übergossen und 18 g Formaldehyd als ca. 40prozent. Lösung hinzugefügt, wobei das Barythydrat in kurzer Zeit in Lösung ging. Dann wurde von etwas Baryumcarbonat abfiltriert und die klare Lösung mit 400 ccm Alkohol versetzt; nach kurzer Zeit be-

gannen sich reichliche Mengen nadelförmiger Krystalle abzuscheiden; diese wurden abgesaugt, mit wenig alkoholischer Formaldehydlösung nachgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Der Körper gab keine Reaktion auf Formaldehyd.

0,6021 g Substanz verbrauchten 37,5 ccm n/10-HCl.
0,6021 g Barythydrat verbrauchten 38,2 ccm n/10-HCl.

In dem Körper liegt also Barythydrat vor; das Formaldehydbaryum wird also durch die Fällung mit Alkohol wieder vollständig in seine Komponenten gespalten.

Formaldehydmagnesium.

8 g Magnesiumoxyd (200 MM) wurden mit 80 ccm Wasser und 60 ccm 40prozent. Formaldehyd (800 MM) übergossen und 24 Stunden lang geschüttelt. Dann wurde abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Farbloses Pulver, welches stark nach Formaldehyd roch. Der Körper löste sich erst in konzentrierter Salzsäure beim Erwärmen zu einer klaren Flüssigkeit. Diese Schwerlöslichkeit in verdünnten Säuren zeigte auch das verwendete Magnesiumoxyd. Da der Körper sich erst beim Erwärmen in konzentrierten Säuren löste, konnte die beim Blei-, Calcium- und Strontiumsalz benutzte Analysenmethode nicht angewandt werden, weil zu befürchten war, daß schon beim Auflösen des Salzes Formaldehyd entwich. Es mußte deshalb nach einer anderen Analysenmethode gesucht werden. Von vornherein erschien es am besten, das Salz mit Phosphorsäure zu übergießen und nun so lange Wasserdampf hindurchzuleiten, bis in dem Destillat kein Formaldehyd mehr nachzuweisen war und dann nach Romijn zu titrieren.

Zunächst wurden Versuche mit Formaldhydlösungen von bekanntem Gehalt angestellt. Als Destillationskolben diente ein Kjeldalkolben mit angesetztem Schlangenkühler; das untere Ende des Schlangenkühlers war so weit verlängert, daß es tief in das Wasser, welches sich in dem vorgelegten Meßkolben befand, eintauchen konnte.

Zur Ausführung des Versuches wurde eine bestimmte Menge Formaldehydlösung oder das zu untersuchende Salz und 50 ccm ölige Phosphorsäure in den Destillationskolben gegeben und nun so lange Wasserdampf hindurchgeleitet, bis 3 Tropfen

des Destillats fuchsinschweflige Säure auch bei 10 Minuten langem Stehen nicht mehr rötete. Dann wurde das Destillat auf 2 Liter aufgefüllt und in einem bestimmten Teil der Formaldehydgehalt nach der Methode von Romijn ermittelt.

30 ccm Handelswaare, die 39,36% Formaldehyd enthielt, wurden zu 1 Liter mit Wasser verdünnt.

1. 200 ccm dieser Lösung, welche 2,3617 g Formaldehyd enthielten, wurden nach Zusatz von 50 ccm öliger Phosphorsäure der Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat auf 2 l aufgefüllt und je 50 ccm zur Titration verwendet. 50 ccm verbrauchten im Mittel 39,34 ccm n/10-J-Lösung, entsprechend 0,005904 g Formaldehyd. In den angewandten 200 ccm sind also nach der Analyse 2,3612 g Formaldehyd enthalten. Fehler −0,0005 g.

2. 100 ccm derselben Lösung wurden in gleicher Weise behandelt. Angewandt 1,1808 g Formaldehyd. 50 ccm des Destillates verbrauchten im Mittel 19,72 ccm n/10-J-Lösung, entsprechend 0,002960 g Formaldehyd. In den angewandten 100 ccm sind also nach der Analyse 1,1840 g Formaldehyd enthalten. Fehler +0,0032 g.

3. 50 ccm der Lösung, enthaltend 0,5904 g Formaldehyd, wurden ebenso behandelt. 50 ccm des Destillates verbrauchten im Mittel 9,8 ccm n/10-J-Lösung, entsprechend 0,001469 g Formaldehyd. In den 50 ccm sind nach der Analyse 0,5876 g Formaldehyd enthalten. Fehler −0,0028 g.

Diese Beispiele zeigen, daß sich Formaldehyd mit Wasserdämpfen quantitativ überdestillieren und in dem stark verdünnten Destillat mit großer Genauigkeit nach Romijn titrieren läßt.

In dem auf die weiter oben beschriebene Weise erhaltenen Formaldehydmagnesium wurde der Formaldehydgehalt auf dieselbe Weise ermittelt. Der Magnesiumgehalt wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Wägen des Magnesiumsulfats ermittelt.

0,4170 g gaben 0,6411 g $MgSO_4$.
0,3230 g gaben 0,5003 g $MgSO_4$.
0,1261 g verbrauchten 23,7 ccm n/10-J-Lösung.
0,0973 g verbrauchten 18,3 ccm n/10-J-Lösung.

Gefunden:	Mg	31,09	31,29 %
	Formaldehyd	28,17	28,32 „ .

Ein zweites Präparat, welches auf gleiche Weise gewonnen war, gab folgende Analysenwerte.

0,2177 g gaben 0,3477 g $MgSO_4$.
0,2489 g gaben 0,3823 g $MgSO_4$.

0,1837 g verbrauchten 25,4 ccm n/10-J-Lösung.
0,1172 g verbrauchten 32,4 ccm n/10-J-Lösung.

Gefunden:	Mg	31,81	31,87 %
	Formaldehyd	28,53	28,64 „ .

Formaldehydzink.

12 g Natriumhydroxyd (300 MM) werden in 50 ccm Wasser gelöst und unter fortwährendem Kühlen mit Eis 18 g Formaldehyd (600 MM) als ca. 40prozent. Lösung langsam hinzugegeben. Diese Formaldehydnatriumlösung wird nun mit einer Lösung von 43 g Zinksulfat (150 MM) in 100 ccm Wasser versetzt und gut umgeschüttelt, wobei ein dicker farbloser Brei entsteht. Die abgesaugte feuchte Masse wird durch Schütteln in 10prozent. Formaldehyd wieder aufgeschlämmt und wieder abgesaugt; dies wird so lange wiederholt, bis das Filtrat keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr gibt. Nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure bildet das Formaldehydzink ein farbloses, nach Formaldehyd riechendes Pulver, welches sich in verdünnten Säuren klar löst.

Der Zinkgehalt wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Wägen des Zinksulfats, der Formaldehyd auf dieselbe Weise wie beim Formaldehydblei ermittelt.

0,3541 g gaben 0,4595 g $ZnSO_4$.
0,2025 g gaben 0,3074 g $ZnSO_4$.
0,2025 g verbrauchten 15,2 ccm n/10-J-Lösung.
0,1623 g verbrauchten 10,8 ccm n/10-J-Lösung.

Berechnet für $CH_2O_2Zn_2$:		Gefunden:	
Zn	52,97	52,54	52,59 %
Formaldehyd	12,16	11,26	11,39 „ .

Eine auf gleiche Weise gewonnene zweite Probe gab folgende Analysenwerte.

0,3781 g gaben 0,4843 g $ZnSO_4$.
0,4538 g gaben 0,5792 g $ZnSO_4$.
0,1109 g verbrauchten 8,8 ccm n/10-J-Lösung.
0,1396 g verbrauchten 11,1 ccm n/10-J-Lösung.

	Berechnet:	Gefunden:	
Zn	52,97	51,87	51,69 %
Formaldehyd	12,16	11,93	11,95 „ .

Formaldehydcadmium.

Dieser Körper wurde genau so dargestellt und ausgewaschen wie das Zinksalz. Er bildet ein farbloses, nach Formaldehyd

riechendes Pulver, welches sich in kalter verdünnter Salzsäure klar löst. Bei der Analyse wurde das Cadmium als Sulfat gewogen und der Formaldehyd wie beim Bleisalz bestimmt.

0,5444 g gaben 0,6225 g $CdSO_4$.
0,2830 g gaben 0,3217 g $CdSO_4$.
0,1746 g verbrauchten 16,5 ccm n/10-J-Lösung.
0,1368 g verbrauchten 13,1 ccm n/10-J-Lösung.

Berechnet für $C_5H_{30}O_{21}Cd_6$:		Gefunden:	
Cd	61,29	61,65	61,29 %
Formaldehyd	13,64	14,20	14,31 „.

Ein zweites, gleich hergestelltes Präparat gab folgende Werte.

0,8726 g gaben 0,9918 g $CdSO_4$.
0,3064 g gaben 0,3452 g $CdSO_4$.
0,2612 g verbrauchten 23,7 ccm n/10-J-Lösung.
0,1804 g verbrauchten 16,6 ccm n/10-J-Lösung.

	Berechnet:	Gefunden:	
Cd	61,29	61,27	60,73 %
Formaldehyd	13,64	13,59	13,78 „.

Formaldehydkupfer.

Wurde ebenso hergestellt, wie die beiden vorhergehenden Salze. Hellgrünes, nach Formaldehyd riechendes Pulver, welches sich in verdünnter kalter Salzsäure klar auflöst.

Der Formaldehydgehalt wurde nach der Destillationsmethode ermittelt; das Kupfer wurde als Sulfat gewogen.

0,3326 g gaben 0,3897 g $CuSO_4$.
0,4038 g gaben 0,4746 g $CuSO_4$.
0,1615 g verbrauchten 32,2 ccm n/10-J-Lösung.
0,1754 g verbrauchten 34,6 ccm n/10-J-Lösung.

Berechnet für $C_4H_{14}O_{11}Cu_3$:		Gefunden:	
Cu	46,20	46,66	46,80 %
Formaldehyd	29,09	29,88	29,63 „.

Ein zweites, gleich hergestelltes Präparat gab folgende Analysenwerte.

0,2771 g gaben 0,3292 g $CuSO_4$.
0,2538 g gaben 0,3012 g $CuSO_4$.
0,1566 g verbrauchten 30,7 ccm n/10-J-Lösung.
0,2073 g verbrauchten 40,8 ccm n/10-J-Eösung.

	Berechnet:	Gefunden:	
Cu	46,20	47,31	47,26 %
Formaldehyd	29,09	29,47	29,19 „.

Versuch zur Darstellung von Formaldehydaluminium.

31,2 g Aluminiumhydroxyd (400 MM) wurden in 160 ccm Wasser suspendiert, 120 ccm 40 prozent. Formaldehydlösung hinzugegeben und 24 Stunden lang geschüttelt. Dann wurde abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet.

0,2407 g verbrauchten 0,5 ccm n/10-J-Lösung.
0,2075 g verbrauchten 0,4 ccm n/10-J-Lösung.
Gefunden: Formaldehyd 0,32 0,27 %.

Aluminium vermag also kein Formaldehydsalz zu bilden.

Versuch zur Darstellung von Formaldehydeisen.

64 g Eisenoxyd wurden in 160 ccm Wasser suspendiert, 120 ccm 40 proz. Formaldehydlösung hinzugefügt und 24 Stunden lang geschüttelt, abgesaugt und getrocknet.

0,1755 g verbrauchten 0,2 ccm n/10-J-Lösung.
Gefunden: Formaldehyd 0,16 %.

Es wurde auch noch versucht, ein Eisensalz durch doppelte Umsetzung einer Formaldehydnatriumlösung mit einer Ferrichloridlösung zu erhalten; der hierbei ausfallende braune Niederschlag war aber so schleimig, daß er sich nicht absaugen ließ. Der erste Versuch zeigt aber wohl zur Genüge, daß ein Ferrisalz des Formaldehyds nicht existenzfähig ist.

Versuche zur Darstellung von Formaldehydnatrium.

24 g Natriumhydroxyd (600 MM) wurden unter sehr guter Kühlung langsam in 90 ccm 40 proz. Formaldehydlösung (1200 MM) gelöst und die klare Lösung bei einem Druck von 0,13 mm eingedampft. Die Lösung wurde beim Eindampfen immer dickflüssiger, dann schieden sich lange, nadelförmige Krystalle ab und schließlich erstarrte das Ganze zu einem festen weißen Krystallkuchen. Dieser wurde dann noch weiter im Vakuumexsiccator über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Weiße krystalline Masse.

0,1000 g verbrauchten 0,4 ccm n/10-J-Lösung.
Gefunden: Formaldehyd 0,63 %.

Ein anderes, auf dieselbe Weise hergestelltes Präparat gab annähernd dieselben Werte.

0,1000 g verbrauchten 0,2 ccm n/10-J-Lösung.
Gefunden: Formaldehyd 0,34 %.

In der Salzmasse sind also nur noch ganz geringe Mengen Formaldehyd vorhanden.

Zur Kenntnis der Nitrotolylglycine;

von

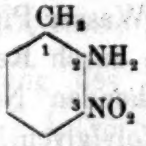
Wilhelm Pollak.

[Aus dem Laboratorium der Lehrkanzel für chemische Technologie organischer Stoffe der k. k. Technischen Hochschule in Wien.]

Über die Einwirkung von halogensubstituierten Essigsäuren auf die Monamide des Anilins haben zuerst Michaelson und Lippmann[1]) Versuche angestellt. Sie stellten aus Monobromessigsäure und Anilin das Phenylglykokoll her. Schulzen und Nencki[2]) erhielten denselben Körper aus Monochloressigsäure und Anilin. Ploechl[3]) stellte das Orthonitrophenylglycin und die Höchster Farbwerke[4]) das Paranitrophenylglycin durch Einwirkung von Chloressigsäure auf das entsprechende Nitranilin dar. Ich unternahm das Studium der Einwirkung von Chlor- und Bromessigsäure auf die Nitrotoluidine, sowie auf die Pikraminsäure. Die Reaktion verläuft nicht so glatt wie beim Orthonitroanilin, wo einfaches Erhitzen mit Chloressigsäure genügte. Die ungemein schwach basischen Nitroderivate des Toluidins geben nun mit Chloressigsäure in wäßriger, wie in alkoholischer Lösung kaum Spuren von den betreffenden Nitroglycinen; wohl setzen sie sich aber, mit der reaktionsfähigeren Bromessigsäure erhitzt, sowohl in wäßriger Lösung, als auch in trockenem Zustande in die entsprechenden Nitroglycine um.

Es wurden folgende Körper untersucht:

I. Orthonitrotoluidine:



C_6H_3 (CH$_3$ 1, NH$_2$ 2, NO$_2$ 3)

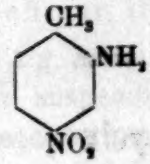
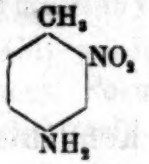
[1]) Am. Chem. Pharm. 139, 235.

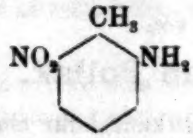
[2]) Ber. 2, 570.

[3]) Ber. 19, 6.

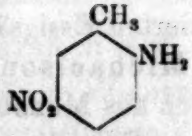
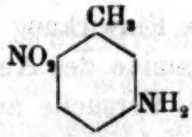
[4]) Höchster Farbwerke, D.RP. 88433; Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenindustrie IV, S. 1156.

II. Metanitrotoluidine:

II a.  $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & 1\\ NH_2 & 2;\\ NO_2 & 4\end{cases}$ II b.  $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & 1\\ NH_2 & 4;\\ NO_2 & 2\end{cases}$

II c.  $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & 1\\ NH_2 & 2.\\ NO_2 & 6\end{cases}$

III. Paranitrotoluidine:

III a.  $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & 1\\ NH_2 & 2;\\ NO_2 & 5\end{cases}$ III b.  $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & 1\\ NH_2 & 3.\\ NO_2 & 6\end{cases}$

Die Nitroglycine haben den Charakter einer starken einbasischen Säure und lösen sich leicht in Laugen und Alkalicarbonaten. Die Herstellung von Salzen erfolgt leicht durch Behandlung des leichtlöslichen Ammonsalzes mit den entsprechenden Salzen der Basen.

Die Darstellung eines Orthonitrotolylglycins aus 1,2,3-Nitrotoluidin durch Einwirkung von Chlor- und Bromessigsäure auf das betreffende Nitrotoluidin führte zu keinem Erfolg. Hingegen konnte ich sowohl Meta- als auch Paranitrotolylglycine nach der bereits angeführten Weise herstellen. Die Versuche, aus der Pikraminsäure ein Glycin bzw. ein Glycid zu erhalten, ergaben nur negative Resultate. — Der Methylester des 1,2,4-Nitrotolylglycins wurde durch Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz des 1,2,4-Metanitrotolylglycins erhalten. Der Äthylester wurde durch direkte Einwirkung der Säure auf den Alkohol unter Einleiten von Salzsäuregas dargestellt.

Metanitrotolylglycine geben für sich über den Schmelzpunkt erhitzt unter Abspaltung von Wasser Piperazinderivate. — Das 1,2,4-Aminotolylglycin wurde durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure aus dem entsprechenden Nitrotolylglycin ererhalten. Das 1,2,5-Nitrosonitrotolylglycin wurde durch Behandlung des 1,2,5-Nitrotolylglycins mit Salzsäure und Natriumnitrit dargestellt.

Der Äthylester des 1,2,5-Nitrotolylglycins konnte durch Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester auf 1,2,5-Nitro-

toluidin erhalten werden. — Aus dem 1,2,5-Nitrotolylglycin konnte ein Piperazin nicht hergestellt werden.

Experimenteller Teil.

I. Gruppe der Metanitrotolylglycine.

IIa. 1,2,4-Nitrotolylglycine.

Nachdem das Ausgangsprodukt durch Bestimmung des Schmelzpunktes auf dessen Reinheit geprüft worden war, versuchte ich aus 1,2,4-Nitrotoluidin und Monochloressigsäure ein Glycin zu erhalten. Sowohl in wäßriger, alkoholischer Lösung als auch durch Zusammenschmelzen konnten kaum Spuren eines Reaktionsproduktes nachgewiesen werden. Die Versuche wurden nun mit der reaktionsfähigen Bromessigsäure wiederholt; auf diesem Wege gelang es mir, ein Glycin herzustellen, allerdings erzielte ich sehr geringe Ausbeuten. Es wurde nun durch Änderung der aufeinander wirkenden Mengenverhältnisse eine Erhöhung der Ausbeuten zu erreichen gesucht. Dies führte zu der Annahme, daß bei dem Bildungsprozesse der Metanitrotolylglycine drei Phasen zu unterscheiden seien, die durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

1. bei ungefähr 55°—60°:

$$C_7H_6NO_2NH_2 + CH_2BrCOOH = CH_2BrCOOH \cdot C_7H_6NO_2NH_2;$$

2. bei 90°:

$$CH_2BrCOOH \cdot H_2NC_7H_6NO_2 + 2\,C_7H_6NO_2NH_2$$
$$= CH_2NHC_7H_6NO_2 \cdot COOH \cdot C_7H_6NO_2NH_2 + C_7H_6NO_2NH_2 \cdot HBr;$$

3. durch Zusatz von Natronlauge:

3a. $$CH_2NH \cdot C_7H_6NO_2 \cdot COOH \cdot C_7H_6NO_2 \cdot NH_2 + NaOH$$
$$= CH_2NHC_7H_6NO_2 \cdot COONa + C_7H_6NO_2 \cdot NH_2 + H_2O;$$

3b. $$C_7H_6NO_2 \cdot NH_2 \cdot HBr + NaOH = C_7H_6NO_2 \cdot NH_2 + NaBr + H_2O.$$

Zur Gewinnung des 1,2,4-Nitrotolylglycins bringt man fein gepulvertes 1,2,4-Nitrotoluidin und Bromessigsäure im Verhältnis von 3 Molekülen Nitrotoluidin auf 1 Molekül Halogenessigsäure in einen geräumigen Kolben:

$$3\,C_7H_6 \cdot NO_2 \cdot NH_2 + CH_2Br \cdot COOH$$
$$= CH_2HN \cdot C_7H_6NO_2 \cdot COOH \cdot C_7H_6NO_2 \cdot NH_2 + C_7H_6NO_2NH_2HBr.$$

Das Gemisch wird anfangs im Ölbade langsam bis gegen 60° erwärmt. Die Bromessigsäure schmilzt und in der geschmolzenen Bromessigsäure scheint sich das 1,2,4-Nitrotoluidin zu lösen. Nun wird die Temperatur bis gegen 90° gesteigert. Bei dieser Temperatur erstarrt nun die ganze Masse plötzlich, gleichzeitig schlägt die rotbraune Farbe in eine gelbbraune um. Nach ungefähr einer Stunde wurde die Temperatur bis auf 120° erhöht und zwei bis drei Stunden lang auf dieser Höhe gehalten. Nun läßt man langsam erkalten, gibt dann eine größere Menge Wasser hinzu, bis etwa zur Hälfte des Kolbens, und erwärmt das Ganze auf dem Wasserbade. Mit zunehmender Reaktion, die sich in der Abscheidung schmelzender Teilchen aus dem festen Reaktionsbrei zeigt, steigert man die Hitze, bis endlich das Wasser zu kochen beginnt. Man entfernt nun die Wärmequelle, läßt erkalten und setzt so lange Natronlauge dazu, bis nach einem wiederholten Umschütteln eine deutliche alkalische Reaktion nachweisbar ist. Das 1,2,4-Nitrotoluidin scheidet sich beim Erkalten aus und wird dann an der Pumpe abgesaugt. Es ist sehr zu empfehlen, zur Erzielung einer größeren Ausbeute das Nitrotoluidin vom Filter zu trennen, in eine Reibschale zu geben und dasselbe mit verdünnter Natronlauge nochmals gut durchzureiben und wieder abzufiltrieren, da es oft vorkommt, daß der Niederschlag beträchtliche Mengen des Nitroglycins enthält. Die Filtrate wurden vereinigt. Nun läßt man unter lebhaftem Umrühren verdünnte Salzsäure so lange zufließen, als noch ein Niederschlag entsteht. Das 1,2,4-Nitrotolylglycin scheidet sich als ein gelber, dichter Niederschlag ab. Er wird auf einem Filter gesammelt und einige Male mit kaltem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen wird die Substanz in heißem Wasser gelöst und langsam erkalten gelassen. Man erhält dann das 1,2,4-Nitrotolylglycin in schön ausgebildeten hellgelben, glänzenden Nadeln. Die Ausbeuteverhältnisse sind ziemlich gute. Ich erhielt aus 30 g angewandtem 1,2,4-Nitrotoluidin 12 g Nitrotolylglycin, während die Theorie 14 g verlangt, also ungefähr 85% der theoretischen Ausbeute. Nichtsdestoweniger versuchte ich, ob nicht durch Zusatz von geschmolzenem Natriumacetat die Reaktion derart abgeändert werde, daß der bei der Reaktion freiwerdende Bromwasserstoff durch das angewendete Natriumacetat gebunden wird und anderer-

seits durch die abgeschiedene Essigsäure die Bildung eines Salzes zwischen dem Nitrotolylglycin und dem Nitrotoluidin verhindert werde. Es würde dann die ganze angewendete Menge des 1,2,4-Nitrotoluidins entsprechend der Gleichung:

$$C_7H_6NO_2NH_2 + CH_2BrCOOH + CH_3COONa$$
$$= C_7H_6NO_2 . NH . CH_2 . COOH + NaBr + CH_3 . COOH$$

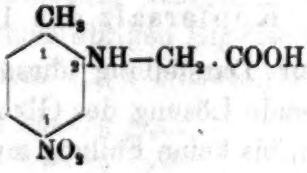
zu 1,2,4-Nitrotolylglycin umgewandelt werden. Die angestellten Versuche bestätigten diese Erwartungen nicht. Im Gegenteil, die Ausbeuteverhältnisse gestalteten sich noch ungünstiger, so daß ich anfangs glaubte, die Reaktion sei von einer sekundären begleitet, indem das entstehende Nitrotolylglycin durch weitere Einwirkung von Monobromessigsäure entsprechend der Gleichung:

$$C_7H_6NO_2 . NH . CH_2COOH + CH_2BrCOOH + CH_3 . COONa$$
$$= NaBr + CH_3 . COOH + C_7H_6NO_2N\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix}$$

in Nitrotolyliminodiessigsäure umgewandelt werde. Diese Säure konnte indessen nicht nachgewiesen werden.

Auch die Versuche, durch Zusatz von aufgeschlämmtem Calciumcarbonat die Ausbeute zu erhöhen, ergaben kein günstigeres Ergebnis. Daraus ergibt sich, daß der angeführte Weg zur Gewinnung des 1,2,4-Glycins der ausgiebigste ist. Das reine 1,2,4-Nitrotolylglycin schmilzt bei 140°, es ist sehr wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser. In Äther, Eisessig, Alkohol, Essigsäure ist es löslich, sehr leicht löst es sich in Aceton, schwer in Benzol. Es besitzt wie alle Nitrotolylglycine ausgesprochenen Säurecharakter und bildet mit Basen gut krystallisierte Salze. Die Analyse ergab Zahlenwerte, welche für die Formel:

$C_7H_6NO_2NHCH_2COOH$ oder



stimmten.

I. 0,2102 g gaben 0,3966 g CO_2 und 0,0660 g H_2O.
II. 0,1912 g gaben 0,3594 g CO_2 und 0,0900 g H_2O.
III. 0,1642 g gaben 18,7 ccm N bei 15° und 752 mm.

	Berechnet für $C_7H_6NO_2.CH_2COOH$:		Gefunden: I.	II.	III.	
C_9	108	51,42	51,45	51,23	—	%
H_{10}	10	4,76	4,78	4,85	—	„
N_2	28	13,33	—	—	13,23	„
O_4	64	30,49	—	—	—	„ .

Silbersalz des 1,2,4-Nitrotolylglycins.

Das Silbersalz dieser Säure wird erhalten, indem man das Nitrotolylglycin in einer entsprechend berechneten Menge Ammoniak löst, die erhaltene Lösung zur Beseitigung etwa enthaltender Verunreinigungen filtriert und nun mit Silbernitrat versetzt, so lange, bis keine Fällung mehr entsteht. Das sich absetzende Silbersalz wird an der Saugpumpe abfiltriert, mit wenig kaltem Wasser und Äther gewaschen und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Es krystallisiert in kleinen, nicht gut ausgebildeten Nadeln, die anfangs hellgelb, dann orange gefärbt sind. An der Luft schwärzen sich dieselben langsam. Beim Erhitzen zersetzt sich das Silbersalz plötzlich. Nach den Resultaten der Analyse besitzt es die Zusammensetzung:

$$C_7H_6NO_2NHCH_2COOAg + {}^1/_2H_2O.$$

0,1653 g gaben 0,2013 g CO_2 und 0,0480 g H_2O.
0,3203 g gaben 0,1065 g Ag = 33,25 g Ag.
2,4028 g lufttrockne Substanz gaben bei 105° 0,0692 g H_2O = 2,85%.

Ber. für $CH_2NHC_7H_6NO_2COOAg + {}^1/_2H_2O$:			Gefunden:	
C_9	108	33,13	33,21	%
H_9	9	3,07	3,20	„
N_2	28	—	—	„
O_4	64	—	—	„
Ag	108	33,12	33,25	„
${}^1/_2H_2O$	9	2,76	2,85	„ .

Kupfersalz des 1,2,4-Nitrotolylglycins.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird eine neutral reagierende Lösung des Glycins in Ammoniak mit Kupfersulfat versetzt, bis keine Fällung mehr entsteht. Der erzeugte Kupfersalzniederschlag wird auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält das Kupfersalz in schönen, hellgrün gefärbten Krystallen, die in kaltem Wasser nicht löslich sind, in heißem

wenig, noch weniger in Alkohol. Unlöslich ist das Salz in Aceton, Äther, Benzol, wenig löslich in Nitrobenzol, löslich in Eisessig. Beim Erhitzen verliert es Krystallwasser und wird grau. Es schmilzt bei 195°.

0,2402 g gaben 0,0313 g Cu.
1,8508 g lufttrockene Substanz verloren bei 105° 0,0698 g H_2O.

Ber. für $(C_7H_6NO_2NHCH_2.COO)_2Cu + H_2O$:			Gefunden:
Cu	64	12,80	13,02 %
H_2O	18	3,60	3,77 „ .

Darstellung des Methylesters des 1,2,4-Nitrotolylglycins.

Der Methylester wurde durch doppelte Umsetzung aus dem Silbersalz des Glycins und Methyljodid nach der Gleichung:

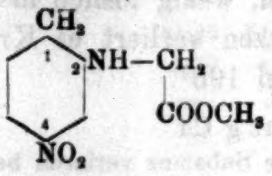
$$C_7H_6NO_2NHCH_2COOAg + CH_3J = AgJ + C_7H_6NO_2NHCH_2COOCH_3$$

dargestellt. Zu diesem Zwecke wurden 3 g des Silbersalzes fein gepulvert und dann in Benzol suspendiert. Man fügt nun einen kleinen Überschuß von Methyljodid, als er der obenstehenden Gleichung entspricht, hinzu. Nun wird das Ganze am Rückflußkühler 6—8 Stunden lang erhitzt. Man läßt erkalten, filtriert vom ungelösten Silberjodid ab und läßt die Benzollösung verdunsten. Man erhält den Methylester in hellgelben, schlecht ausgebildeten Nadeln, diese sind unlöslich in Wasser, Nltrobenzol, Petroläther und Chloroform; sie lösen sich schwer in Äther, hingegen leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton. Der Körper schmilzt bei 108°. Erhitzt man den Körper mit alkoholischem Kali am Rückflußkühler, so wird er nach einiger Zeit vollständig verseift. Setzt man zur wäßrigen Lösung des Verseifungsgutes verdünnte Salzsäure zu, so wird ein hellgelber Niederschlag abgeschieden. Dieser wurde abfiltriert und getrocknet. Der abgeschiedene Körper zeigt in seinem Schmelzpunkte, als auch in seinen übrigen Eigenschaften vollständige Übereinstimmung mit dem 1,2,4-Nitrotolylglycin.

I. 0,1201 g gaben 0,2017 g CO_2 und 0,0590 g H_2O.
II. 0,1911 g gaben 0,3754 g CO_2 und 0,0905 g H_2O.

Berechnet für			Gefunden:	
$C_7H_6NO_2NHCH_2COOCH_3$:			I.	II.
C_{10}	120	53,57	53,56	53,38 %
H_{11}	12	5,35	5,26	5,46 „ .

Der Körper ist sonach der Methylester des 1,2,4-Nitrotolylglycins von der Konstitution:



Darstellung des Äthylesters des 1,2,4-Nitrotolylglycins.

Dieser Körper wurde direkt aus der entsprechenden Säure und dem betreffenden Alkohol unter Einleiten von trockenem Salzsäuregas hergestellt. Zur Trennung des gebildeten Esters von dem unverändert gebliebenen Nitrotolylglycin wurde die Lösung zur Entfernung des Säureüberschusses mit Natronlauge und dann mit Natriumcarbonat versetzt. Der Ester bleibt zurück, während das Glycin als Natronsalz sich in Lösung befindet. Der Rückstand wird nun in heißem Alkohol gelöst und einige Male zum Zwecke der Reinigung umkrystallisiert. Man erhält den Äthylester in sehr schön ausgebildeten rotbraunen Nadeln, die sich leicht in Aceton lösen, löslich sind in Nitrobenzol, Chloroform, Eisessig, Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther und sich sehr wenig in Benzol lösen. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 42°. Durch alkoholische Kalilauge wird der Ester gleichfalls verseift.

I. 0,1420 g gaben 0,2878 g CO_2 und 0,0763 g H_2O.
II. 0,1230 g gaben 0,2495 g CO_2 und 0,0655 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_6NO_2NHCH_2.COOC_2H_5$:			Gefunden: I.	II.
C_{11}	132	55,46	55,28	55,32 %
H_{14}	14	5,88	5,97	5,92 „ .

Verhalten des 1,2,4-Nitrotolylglycins gegen Reduktionsmittel.

Alkalische Reduktionsmittel (Schwefelammonium, Natriumsulfhydrat) liefern rotbraune Substanzen, die in Wasser und Säure schwer, in Alkalien leicht löslich sind.

Durch saure Reduktionsmittel, wie Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure, resultieren wohldefinierte krystallisierte Körper. Bei der Reduktion von 1,2,4-Nitrotolylglycin mit Zinn und

Salzsäure entsteht das 1,2,4-Amidotolylglycin. Die Reduktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$2C_7H_6NO_2NHCH_2—COOH + 3Sn + 12HCl = 2C_7H_6NH_2NHCH_2—COOH + 3SnCl_4 + 4H_2O.$$

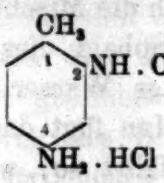
Die Reduktion wird folgendermaßen durchgeführt: In einem Rundkolben von einem Liter Inhalt versetzt man 5 g 1,2,4-Nitrotolylglycin mit 9 g Zinnstaub und fügt allmählich 20 g konzentrierte Salzsäure in der folgenden Weise zu: man setzt anfangs nur sehr wenig, etwa 2 g, konzentrierte Salzsäure hinzu, verbindet den Kolben dann mit einem Steigrohr und schüttelt. Nach kurzer Zeit erwärmt sich die Mischung und gerät schließlich in lebhaftes Aufsieden. Sobald dies eintritt, taucht man den Kolben so lange in kaltes Wasser ein, bis die heftige Reaktion nachgelassen hat. Man fügt dann das zweite Zehntel der Salzsäure hinzu und verfährt so, wie früher angegeben. Hat man bereits 10 g Salzsäure verbraucht, so verläuft die Reaktion nicht mehr so stürmisch und man kann die zweite Hälfte der Säure in größeren Portionen zusetzen. Um die Reduktion des Nitrotolylglycins zu vervollständigen, erwärmt man noch ein wenig auf dem Wasserbade. Das Reaktionsgemisch löst sich im Wasser. Es wurde nun das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Der Schwefelzinnniederschlag wurde abfiltriert. Er hält einen großen Teil des reduzierten Körpers zurück, er wurde daher einige Male mit je einem halben Liter Wasser ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden nun im Kolben und im Kohlensäurestrom eingedampft. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln trat immer eine Rot- bis Braunfärbung ein. Das Chlorhydrat fällt nach einiger Zeit in braunen Krystallen aus. Beim Eindampfen bis zur Trockne resultiert ein gelbbrauner Körper, der in Äther unlöslich ist, in Wasser, Alkohol und Eisessig, wie auch in Alkalien sich leicht löst. Er kann aus alkoholischer Lösung umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt des salzsauren 1,2,4-Amidotolylglycins liegt bei 98°. Die Substanz liefert beim Diazotieren eine hellrote Lösung, welche mit Naphtol in alkoholischer Lösung einen prächtigen Farbstoff liefert. Beim Kuppeln mit „R"-Salz in wäßriger Lösung wurde ein schöner rotbrauner Farbstoff erhalten.

Die über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknete Substanz ergab folgende Analysenwerte:

I. 0,1262 g gaben 0,2303 g CO_2 und 0,0698 g H_2O.
II. 0,1625 g gaben 18,1 ccm N bei 15° und 750 mm.
III. 0,3182 g lieferten 0,0737 g AgCl = 0,0555 g Ag.

	Berechnet für $C_7H_6NH_2NHCH_2COOH.HCl$:		Gefunden: I.	II.	III.	
C_9	108	50,00	49,77	—	—	%
H_{13}	13	6,01	6,15	—	—	„
N_2	28	12,96	—	12,88	—	„
Cl	35	16,20	—	—	16,50	„ .

Der Körper ist demnach das salzsaure Salz des Amidotolylglycins von der Zusammensetzung:



Verhalten des 1,2,4-Nitrotolylglycins bei höherer Temperatur.

Wird das 1,2,4-Nitrotolylglycin allmählich erhitzt, so kann man die Temperatur bis über den Schmelzpunkt erhöhen, ohne daß eine tiefgehende Zersetzung eintritt. Man erhält unter Abspaltung von Wasser analog dem nichtsubstituierten Phenylglycin[1]) das 1,2,4-Dinitroditolyl-α-γ-diacipiperazin.

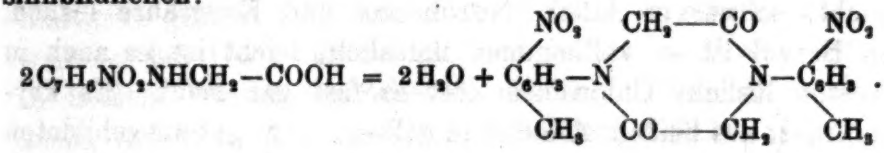
10 g 1,2,4-Nitrololylglycin werden 4—5 Stunden lang in einem Kolben vorsichtig im Ölbade auf 150°—160° erhitzt. Die Substanz schmilzt und es bildet sich eine Kruste, welche an manchen Stellen durch die entweichenden Gasblasen aufgebläht wird. Nach dem Erkalten wird die Schmelze fein zerrieben und mit verdünnter Sodalösung unter Umrühren und mäßigem Erwärmen auf dem Wasserbade ausgelaugt. Man filtriert und wiederholt dies so lange, bis das ganze nicht in Reaktion getretene Glycin entfernt ist. Es bleibt dann noch ein dunkel gefärbter Rückstand, der in einer Reibschale fein zerrieben und mit Eisessig behandelt wurde. Man erhält eine dunkel gefärbte undurchsichtige Lösung. Diese wird vom Ungelösten abfiltriert. Man läßt die Lösung erkalten, die teerartigen Substanzen fallen aus und können durch Filtration von dem in Lösung sich befindlichen Piperazinderivat getrennt

[1]) Paul J. Meyer, Ber. 10, 1967.

werden. Das Piperazin fällt dann durch Verdünnen mit Wasser aus. Man läßt einige Tage lang stehen und filtriert dann an der Saugpumpe durch ein gehärtetes Filter.

Der Niederschlag wird wieder in Eisessig gelöst und wieder durch Verdünnen mit Wasser gefällt, dies wird öfters wiederholt, und zwar nimmt man immer weniger Eisessig, damit die ersten Teile, die gefällt werden, nicht dunkel gefärbt sind. Auf diese Weise läßt sich der Körper gut reinigen, man erhält schließlich aus dem dunkelbraunen Anfangsprodukt einen hellgelben Körper, der viel schwerer löslich ist als das 1,2,4-Nitrotolylglycin, aus dem er hergestellt worden ist. Vom Nitrotolylglycin unterscheidet er sich durch seine Unlöslichkeit in Alkalien, ferner ist das Piperazin in Wasser, Äther, Benzol, Aceton, Petroläther und Chloroform größtenteils unlöslich, hingegen leicht löslich in Eisessig und Nitrobenzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 186°.

Die Darstellung läßt sich durch folgende Gleichung versinnbildlichen:

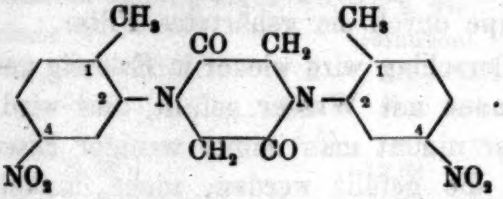


Das beste Lösungsmittel ist Eisessig. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge zerfällt das Piperazin und gibt wieder 1,2,4-Nitrotolylglycin. Die besten Ausbeuten an Piperazin werden erzielt, wenn noch ein Teil des Glycins beim Auswaschen in Lösung geht. Die erzielten Ausbeuten werden durch die vorhandenen Nitroverbindungen, welche bei den Temperaturen von 160°—170° schon oxydierend wirken, stark vermindert. Bei längerem Liegen färbt sich der hellgelbe Körper wieder dunkel.

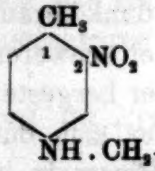
I. 0,2102 g gaben 0,3960 g CO_2 und 0,0812 g H_2O.
II. 0,1403 g gaben 0,2887 g CO_2 und 0,0530 g H_2O.
0,1204 g gaben 15,4 ccm N bei 16° und 760 mm.

	Berechnet für $C_{18}H_{16}O_6N_4$:		Gefunden: I.	II.
C_{18}	216	56,26	56,04	56,12 %
H_{16}	16	4,17	4,29	4,20 „
N_4	56	14,58	14,69 % .	

Der Körper ist demnach das 1,2,4-Dinitroditolyl-α-γ-diazipiperazin von der Zusammensetzung:



II. 1,4,2-Metanitrotolylglycin,



Die Darstellung des 1,4,2-Metanitrotolylglycins geschah ganz in derselben Weise, wie dies beim 1,2,4-Nitrotoluidin angegeben wurde. Das Nitrotolylglycin von der angegebenen Stellung schmilzt bei 130°. Es ist in kaltem Wasser nicht, in heißem sehr wenig löslich. In Alkohol, Eisessig ist es sehr leicht, schwer in Äther, Nitrobenzol und Essigsäure löslich. In Benzol ist es vollkommen unlöslich, leicht ist es auch in Aceton löslich; Chloroform löst es fast gar nicht. Es krystallisiert aus heißem Alkohol in gelben, nicht gut ausgebildeten Prismen. Es hat ausgesprochenen Säurecharakter, löst sich in Laugen und kohlensauren Alkalien auf.

0,3021 g gaben bei der Verbrennung 0,5680 CO_2 und 0,1319 g H_2O.
0,1204 g gaben 13,7 ccm N bei 14° und 748 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
C	51,42	51,28 %
H	4,76	4,85 „
N	13,33	13,25 „ .

Wie bereits erwähnt, hat das 1,2,4-Nitrotolylglycin den Charakter einer starken einbasischen Säure, die schön gefärbte, krystallisierende Salze bildet.

Das Ammonsalz, $C_7H_6\begin{matrix}NO_2\\ \diagdown\\ NHCH_2.COONH_4\end{matrix}$, welches in rotbraunen Prismen krystallisiert, schmilzt bei 135°. Es ist in Wasser, Alkohol, Eisessig und Äther leicht löslich.

0,1235 g gaben 19,5 ccm N bei 15° und 752 mm.

	Berechnet:	Gefunden:
N	18,5	18,31 %.

Die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes liefert mit neutralen Lösungen der meisten Metallsalze unlösliche, gefärbte Fällungen. So erhält man beim Versetzen mit Bleiacetat das Bleisalz,

$$\left(C_7H_6\begin{matrix}NO_2\\ NH\,.\,CH_2—COO\end{matrix}\right)_2Pb + H_2O,$$

als orange gefärbtes Pulver, welches sich unter dem Mikroskop als aus kleinen Nadeln bestehend erweist. Das Bleisalz ist in kaltem Wasser unlöslich, löslich in heißem Wasser. In Aceton, Alkohol, Äther und Petroläther ist es nicht löslich, löslich ist es in Eisessig.

0,2450 g lieferten 0,1161 g $PbSO_4$ = 0,0793 g Pb.
0,7500 g verloren bei 105° 0,0202 g H_2O.

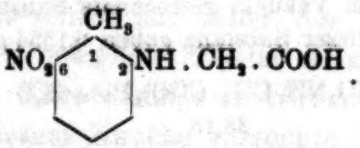
	Berechnet:	Gefunden:
Pb	32,18	32,38 %
H_2O	2,85	2,70 „ .

Schön gefärbt ist auch das Kupfersalz, das aus dem 1,4,2-Ammoniumsalz mit Kupfersulfat erhalten wurde. Es ist blattgrün gefärbt und enthält ein Molekül Krystallwasser. Es schmilzt bei 160°. Es ist unlöslich in kaltem Wasser, wenig in heißem Wasser, unlöslich in Benzol, Äther, Chloroform, wenig löslich in Aceton, leicht in Alkohol löslich.

0,2450 g verloren bei 105° 0,0153 g H_2O.
0,3021 g gaben 0,0393 g Cu.

Ber. für $(C_7H_6NO_2NH.COO)_2Cu + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	6,23	6,20 %
Cu	12,80	13,01 „ .

III. Darstellung des 1,2,6-Metanitrotolylglycins,



Diese krystallisierte Verbindung kann leicht aus dem 1,2,6-Nitrotoluidin durch Erhitzen mit Bromessigsäure dargestellt werden. Am zweckmäßigsten stellt man dieselbe dar, wenn man 3 Teile des Toluidins mit einem Teil Halogenessigsäure im Ölbade zusammenschmilzt bei einer Temperatur von 90°—100°. Die anfangs klare Schmelze wird bald von den

Krystallen des gebildeten Nitrotolylglycins durchsetzt; wenn sich diese nicht mehr vermehren, laugt man das 1,2,6-Nitrotolylglycin mit verdünntem Ammoniak aus, während das unveränderte 1,2,6-Nitrotoluidin zurückbleibt. Aus der klaren, dunkelroten, ammoniakalischen Lösung fällt man mit einer Mineralsäure das 1,2,6-Nitrotolylglycin als einen gelben, krystallinischen Niederschlag aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol erhält man es in derben, gelbbbraunen, prismatischen Krystallen. Eine Analyse des im Vakuum getrockneten Körpers ergab folgende Werte:

0,2420 g gaben 0,4544 g CO_2 und 0,1041 g H_2O.
0,1242 g gaben 13,3 ccm N bei 12° und 746 mm.

Ber. für $C_7H_6NO_2NH.CH_2.COOH$:			Gefunden:
C_9	108	51,42	51,21 %
H_{10}	10	4,76	4,78 „
N_2	28	13,33	13,28 „ .

Das reine 1,2,6-Nitrotolylglycin schmilzt bei 152°, ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Wasser, Äther, Eisessig; hingegen löst es sich leicht in Alkohol, Aceton, Nitrobenzol; nicht löslich ist es in Chloroform, Petroläther, Benzol. Es bildet mit Basen schön krystallisierte Salze, welche alle eine mehr oder weniger graue Farbe haben. Das Silbersalz wird am Lichte schwarz und zersetzt sich plötzlich beim Erhitzen. Das Bleisalz, erhalten durch Fällen einer neutralen Lösung des Ammoniumsalzes mit Bleiacetat, ist graugelb gefärbt und schmilzt bei 170°. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, löslich in heißem Wasser; leicht löst es sich in Alkohol und Eisessig, unlöslich ist es noch in Äther und Aceton.

0,3987 g im Vakuum getrocknete Substanz gaben 0,0145 g H_2O.
0,2876 g dieser Substanz gaben 0,1354 g $PbSO_4$.

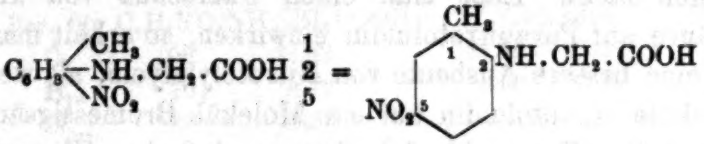
Ber. für $(C_7H_6NO_2NH.CH_2.COO)_2Pb + H_2O$:		Gefunden:
Pb	23,18	32,42 %
H_2O	2,85	2,62 „ .

Der Körper hat demnach die folgende Zusammensetzung:

$$\left(C_6H_3\begin{cases}CH_3\\NH.CH_2-COO\\NO_2\end{cases}\right)_2Pb\begin{matrix}1\\2\\6\end{matrix} + H_2O\,.$$

II. Gruppe der Paranitrotolylglycine.

IIa. Darstellung des 1,2,5-Paranitrotolylglycins,



Läßt man 1,2,5-Nitrotoluidin und Monobromessigsäure durch Zusammenschmelzen aufeinander einwirken, so ist die unmittelbare Bildung von 1,2,5-Nitrotolylglycin nicht zu konstatieren. Es entsteht vielmehr bei einer Temperatur von ungefähr 60° eine direkte molekulare Addition des monobromessigsauren Salzes des 1,2,5-Nitrotoluidins. Dies veranschaulicht folgende Gleichung:

$$C_7H_6NO_2NH_2 + CH_2BrCOOH = CH_2BrCOOH.H_2NC_7H_6NO_2.$$

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf ungefähr 120°—130° entsteht als Reaktionsprodukt eine salzartige Verbindung des 1,2,5-Nitrotoluidins mit dem 1,2,5-Nitrotolylglycin im Sinne der Gleichung:

$$2C_7H_6NO_2NH_2 + CH_2BrCOOH.H_2NC_7H_6NO_2$$
$$= C_7H_6NO_2NH.CH_2COOH.H_2NC_7H_6NO_2 + C_7H_6NO_2NH_2HBr.$$

Der Prozeß verläuft daher, wenn man beide Phasen der Reaktion in einer Gleichung zum Ausdruck bringt, folgendermaßen:

$$3C_7H_6NO_2NH_2 + CH_2BrCOOH$$
$$= C_7H_6NO_2NHCH_2COOH.H_2NC_7H_6NO_2 + C_7H_6NO_2NH_2.HBr.$$

Diese Gleichung läßt sofort erkennen, daß immer zwei Moleküle des 1,2,5-Nitrotoluidins der Umwandlung in Nitrotolylglycin entgehen. Es schien mir daher von Interesse, den Gang der Reaktion durch geeignete Zusätze derart zu ändern, daß der größte Teil des Nitrotoluidins in Nitrotolylglycin umgewandelt werde. Zu diesem Zwecke versuchte ich folgendes: Ich glaubte, durch einen Überschuß von Bromessigsäure, andererseits durch Zusatz eines Acetats die Reaktion derart zu beeinflussen, daß der freiwerdende Bromwasserstoff gebunden werde. In diesem Falle sollte die Reaktion folgendermaßen verlaufen:

$$C_7H_6NO_2NH_2 + CH_2BrCOOH + CH_3COONa$$
$$= C_7H_6NH_2NH.CH_2COOH + NaBr + CH_3COOH.$$

Die Versuche, welche sowohl mit Chlor, als auch mit Bromessigsäure durchgeführt wurden, bestätigten diese Voraussetzungen nicht. Läßt man einen Überschuß von Halogenessigsäure auf Paranitrotoluidin einwirken, so erhält man trotzdem keine bessere Ausbeute von Nitrotolylglycin, als wenn man 3 Moleküle Nitrotoluidin auf ein Molekül Bromessigsäure einwirken läßt. Es ergibt sich daraus, daß der Überschuß an Bromessigsäure nicht in Reaktion tritt und verloren geht. Der zweite eingeschlagene Weg zur Erzielung einer größeren Ausbeute an Nitrotolylglycin war gleichfalls ohne Erfolg. Sowohl in wäßriger, alkoholischer Lösung, als auch beim Zusammenschmelzen im Ölbade war eine Umsetzung in der angegebenen Weise nicht eingetreten. In alkoholischer Lösung beim Erhitzen am Rückflußkühler zeigte der eigentümliche Geruch nach Monochloressigsäureäthylester, daß eine sekundäre Reaktion eingetreten war, indem der Alkohol auf die Monochloressigsäure unter Bildung von Monochloressigsäureäthylester eingewirkt hatte.

Um das 1,1,5-Nitrotolylglycin darstellen zu können, bringt man feingepulvertes 1,2,5-Nitrotoluidin (3 Moleküle) in einen Kolben, gibt die entsprechende Menge Bromessigsäure (1 Molekül) und Wasser zu; oder besser, man schmilzt beide Bestandteile im Ölbade bei einer Temperatur von 120°—130° zusammen. Nach 1—2 stündigem Schmelzen läßt man erkalten, setzt eine verdünnte Sodalösung zu und erwärmt auf dem Wasserbade so lange, bis sich die gebildete Kruste vom Kolben gelöst hat. Man läßt erkalten und filtriert vom ungelösten Nitrotoluidin ab. Da der Rückstand einen Teil des Glycins enthält, wird er in einer Reibschale zerrieben und mit verdünnter Kalilauge auf dem Wasserbade erwärmt. Man läßt erkalten und filtriert. Die beiden Filtrate werden vereinigt und zum Teil eingedampft und das sich bildende dunkelrot gefärbte Kalisalz mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Das sich hellgelb abscheidende Nitrotolylglycin wird an der Saugpumpe abfiltriert und einige Male aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält die Substanz in rotbraunen, nicht gut ausgebildeten Krystallen, die im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurden.

0,2402 g gaben 0,4529 g CO_2 und 0,1057 g H_2O.
0,1204 g gaben 0,2164 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.
0,1489 g gaben 17,5 ccm N bei 17° und 740 mm.

Ber. für $C_7H_6NO_2NH.CH_2COOH$:			Gefunden:	
C_9	108	51,42	51,39	51,28 %
H_{10}	10	4,76	4,89	4,82 „
N_2	28	13,33	13,31 % .	

Das 1,2,5-Nitrotolylglycin schmilzt bei 192°. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser sehr leicht löslich. In Äther, Petroläther, Nitrobenzol ist es unlöslich, in Chloroform und Aceton schwer, in Alkohol leicht löslich. Beim Erhitzen läßt sich kein Piperazin erhalten, da sich das Glycin früher zersetzt.

Eine neutrale Lösung des Ammonsalzes gibt mit den meisten Metallsalzen sehr schöne gelbe bis rotbraune Fällungen. Man erhält so das Bleisalz des 1,2,5-Nitrotolylglycins, das hellgelb gefärbt ist, in kaltem Wasser schwer, heißem Wasser auch nur wenig löslich ist. In Äther, Petroläther ist es vollkommen unlöslich, in Alkohol hingegen löst es sich leicht. Eine Analyse der im Vakuum getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

0,2175 g gaben 0,2735 g CO_2 und 0,0572 g H_2O.
0,2642 g gaben 0,1287 g $PbSO_4$ = 0,0879 g Pb.

Ber. für $(C_7H_6NO_2NH.CH_2COO)_2Pb$:			Gefunden:
C_{18}	216	34,46	34,29 %
H_{18}	18	2,88	2,92 „
Pb	207	33,12	33,28 „ .

Das Baryumsalz wurde durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat erhalten; es bildet schöne, gelbbraune Nadeln, welche sich schwer in kaltem Wasser, dagegen leicht in heißem Wasser lösen. Die Zusammensetzung ist:

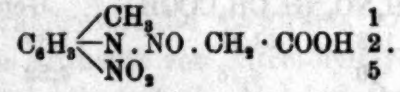
$$\left(C_7H_6\begin{matrix}NO_2\\COO\end{matrix}\right)_2 Ba + {}^1/_2 H_2O.$$

0,3025 g lufttrockene Substanz verloren bei 105° 0,0481 g H_2O.
0,2544 g wasserfreies Salz gaben 0,1067 g $BaSO_4$.

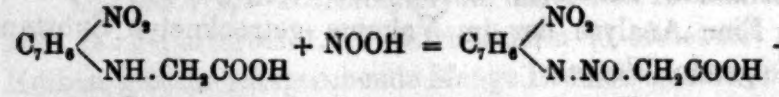
	Berechnet:	Gefunden:
$^1/_2 H_2O$	1,59	1,51 %
Ba	24,68	24,65 „ .

Die meisten Salze, besonders das Silbersalz, sind explosiv, das Silbersalz ist auch noch lichtempfindlich.

1,2,5-Nitrosonitrotolylglycin,



Diese Verbindung wurde erhalten, indem man 1,2,5-Nitrotolylglycin in sehr fein verteilter Form in verdünnter Salzsäure suspendiert und zur gut gekühlten Lösung unter beständigem Umrühren eine gut gekühlte Lösung von Natriumnitrit von berechnetem Gehalte bringt. Noch besser stellt man die Verbindung her, indem man das Glycin löst, Eisessig zusetzt und zur gut gekühlten Lösung eine Natriumnitritlösung tropfenweise hinzufließen läßt. Nach einiger Zeit entsteht ein dunkelbraun gefärbter Niederschlag. Man filtriert ab, trocknet im Vakuumexsiccator und behandelt das Gemenge von Glycin und dem Nitrosokörper mit Aceton. Der Nitrosokörper ist darin sehr leicht löslich, während das Glycin zurückbleibt. Die Bildung der Verbindung geht nach folgender Gleichung vor sich:



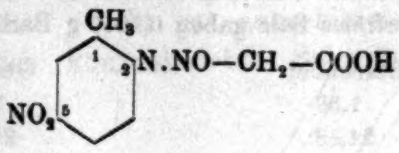
Die Substanz schmilzt bei 110°. Der Körper ist unlöslich in Wasser, Petroläther, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Äther und Nitrobenzol, löslich in Eisessig und Alkohol und sehr leicht in Aceton löslich.

Die Analyse der im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen.

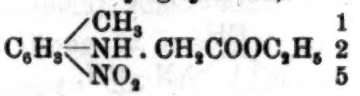
0,2103 g gaben 0,3449 g CO_2 und 0,0726 g H_2O.
0,3185 g gaben 0,5290 g CO_2 und 0,1089 g H_2O.
0,1915 g gaben 29,3 ccm N bei 18° und 750 mm.

Ber. für $C_7H_6NO_2N.NO.CH_2COOH$:			Gefunden:	
C_9	108	45,19	45,12	45,30 %
H_9	9	3,76	3,84	3,80 „
N_3	42	17,57	17,48 %	

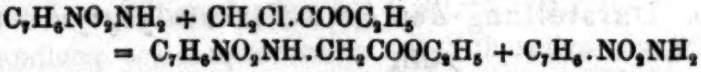
Der Körper ist sonach das 1,2,5-Paranitrosonitrotolylglycin von der Konstitution:



Darstellung des Äthylesters des 1,2,5-Paranitrotolylglycins,



Läßt man 2 Mol. 1,2,5-Nitrotoluidin auf 1 Mol. Monochloressigsäureäthylester in alkoholischer Lösung im Druckrohr bei einer Temperatur von 130°—140° 2 Tage lang aufeinander einwirken, so erhält man den 1,2,5-Nitrotolylglycinäthylester. Der Inhalt des Druckrohres ist dunkelrot gefärbt und enthält eine krystallinische Masse, welche aus dicht aneinander gelagerten rotbraunen Nadeln besteht; diese Masse enthält das salzsaure 1,2,5-Nitrotoluidin, teilweise den entstandenen Äthylester. Zur Trennung des Toluidins vom Ester wird das Gemenge mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt, so oft, bis eine erkaltete Probe des Filtrats auf Zusatz von Alkali keinen Niederschlag mehr von 1,2,5-Nitrotoluidin gibt. Der geschmolzene Ester wird auf ein Filter gebracht; nach kurzer Zeit erstarrt derselbe und wird nun am besten aus Benzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 87°. Der Körper ist unlöslich in Wasser, Petroläther, löslich in Benzol, Aceton, Äther und Alkohol. Erhitzt man den Körper mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler, so wird er schon nach ganz kurzer Zeit verseift. Das Verseifungsgut wird abgedampft, der Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen und verdünnte Salzsäure zugesetzt, worauf ein hellgelber Niederschlag sich abscheidet, der in allen seinen Eigenschaften mit dem 1,2,5-Nitrotolylglycin übereinstimmt. Der Bildungsprozeß des Esters geht gemäß der Gleichung vor sich:

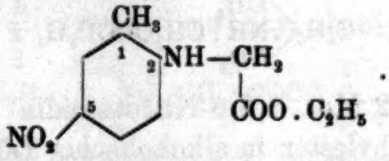


Der Ester kann auch durch Esterifikation mit Salzsäuregas erhalten werden. Der Körper wurde im Vakuum getrocknet und analysiert:

0,2897 g gaben 0,5873 g CO_2 und 0,1544 g H_2O.
0,1242 g gaben 12,6 ccm N bei 16° und 748 mm.

Ber. für $C_7H_6NO_2NH.CH_2COOC_2H_5$:			Gefunden:
C_{11}	132	55,46	55,29 %
H_{14}	14	5,88	5,92 „
N_2	28	11,80	11,69 „ .

Der Körper ist demnach der 1,2,5-Nitrotolylglycinäthylester von der Zusammensetzung:



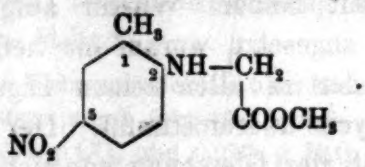
Darstellung des Methylesters des 1,2,5-Paranitrotolylglycins.

Der Methylester wurde durch doppelte Umsetzung aus dem Silbersalz des Glycins und Methyljodid erhalten. Zu diesem Zwecke wurde das Glycin bzw. dessen Silbersalz in feingepulverter Form in Benzol suspendiert und mit der entsprechenden Menge Methyljodid am Rückflußkühler gekocht. Man filtriert das ungelöst gebliebene Silberjodid ab und läßt die Benzollösung verdunsten. Man erhält den Ester in gelben Nadeln, welche bei 82° schmelzen, sich in Benzol und Alkohol leicht lösen.

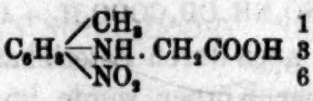
0,1745 g gaben 0,3409 g CO_2 und 0,0843 g H_2O.

Ber. für $C_7H_6NO_2NH.CH_2COOCH_3$:			Gefunden:
C_{10}	120	53,47	53,29 %
H_{12}	12	5,35	5,37 „ .

Der Körper ist sonach der Methylester des 1,2,5-Paranitrotolylglycins von der Zusammensetzung:



IIb. Darstellung des 1,3,6-Nitrotolylglycins,



Nachdem ich das Ausgangsprodukt auf dessen Reinheit geprüft hatte, wurden 10 g 1,3,6-Nitrotoluidin in einem Kolben mit Bromessigsäure zusammengeschmolzen. Bei 51° wird die Schmelze leichtflüssig, bei ungefähr 85° erstarrt das Ganze. Die Schmelze wurde mit verdünntem Ammoniak ausgelaugt. Das Nitrotolylglycin löst sich darin und kann auf Zusatz verdünnter Mineralsäuren als ein gelber, flockiger Niederschlag

gefällt werden. Es wird an der Saugpumpe abfiltriert und aus heißem Wasser einigemal umkrystallisiert. Das Glycin von der angegebenen Stellung ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser. Es ist unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther, hingegen leicht löslich in absolutem Alkohol, Aceton, Nitrobenzol. In Äther ist es schwer löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 145°.

0,3102 g gaben 0,5846 g CO_2 und 0,1326 g H_2O.
0,2460 g gaben 28,1 ccm N bei 13° und 748 mm.

Berechnet für $C_9H_{10}N_2O_4$:			Gefunden:
C_9	108	51,42	51,40 %
H_{10}	10	4,76	4,75 „
N_2	28	13,33	13,29 „ .

Mit den meisten Basen gibt das 1,3,6-Nitrotolylglycin gut krystallisierte und schön gefärbte Salze.

Übersicht über die erhaltenen Resultate.

I. Orthonitrotoluidine.

Das Orthonitrotoluidin von der Stellung 1,2,3

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\ 1\\NH_2\ 2\\NO_2\ 3\end{cases},$$

konnte nach den angeführten Methoden nicht in ein Glycin übergeführt werden.

II. Metanitrotoluidine.

1. Das 1,2,4-Nitrotolylglycin wurde aus 1,2,4-Nitrotoluidin und Monobromessigsäure erhalten.

a) Das Silbersalz des 1,2,4-Nitrotolylglycins wurde durch Behandlung des Ammonsalzes mit Silbernitrat dargestellt.

b) Das 1,2,4-Nitrotolylglycinkupfer durch Behandlung des Ammonsalzes mit Kupfersulfat.

2. Der Methylester des 1,2,4-Nitrotolylglycins wurde durch doppelte Umsetzung aus dem Silbersalz und Methyljodid hergestellt.

3. Der Äthylester direkt bei der Esterifikation mit Salzsäuregas gewonnen.

4. 1,2,4-Metanitrotolylglycin gibt für sich, über den Schmelzpunkt erhitzt, das 1,2,4-Dinitroditolyl-α-γ-diazipiperazin.

5. Das salzsaure 1,2,4-Amidotolylglycin wurde durch Reduktion des Nitrotolylglycins mit Zinn und Salzsäure erhalten.

6. Das 1,4,2-Nitrotolylglycin wurde aus 1,4,2-Nitrotoluidin und Monobromessigsäure und daraus

a) das Ammonsalz durch Eindampfen einer neutralen ammoniakalischen Lösung des 1,4,2-Nitrotolylglycins,

b) das Bleisalz durch Behandlung von Ammonsalz mit essigsaurem Blei,

c) das Kupfersalz des 1,4,2-Nitrotolylglycins aus dem Ammonsalz und Kupfersalz erhalten.

7. Das 1,2,6-Metanitrotolylglycin konnte aus 1,2,6-Nitrotoluidin und Monobromessigsäure erhalten werden.

Das Bleisalz des 1,2,6-Nitrotolylglycins wurde aus dem Ammonsalz mit essigsaurem Blei gewonnen.

III. Paranitrotoluidine.

8. Die Herstellung des 1,2,5-Paranitrotolylglycins gelang aus dem entsprechenden Nitrotoluidin und Monobromessigsäure.

Das Baryumsalz dieses Glycins konnte durch Kochen der Säure mit Baryumcarbonat,

9. das 1,2,5-Nitrosonitrotolylglycin durch Behandlung der alkoholischen Lösung des 1,2,5-Glycins mit Natriumnitrit und Essigsäure oder aus der salzsauren Lösung des 1,2,5-Glycins mit Natriumnitrit erhalten werden.

10. Die Darstellung des Methylesters des 1,2,5-Nitrotolylglycins gelang durch doppelte Umsetzung von Methyljodid und dem Silbersalz des 1,2,5-Glycins.

11. Die Darstellung des Äthylesters gelang durch Einwirkung von 1,2,5-Nitrotoluidin auf Monochloressigsäureäthylester unter Druck bei 130°—140° oder Esterifikation mit Salzsäuregas.

12. Endlich gelang die Darstellung des 1,3,6-Paranitrotolylglycins durch Zusammenschmelzen des entsprechenden Nitrotoluidins mit Monobromessigsäure.

Zum Schlusse erlaube ich mir noch, meinem Lehrer, Herrn Professor Dr. W. Suida, der mir während der Arbeit mit Rat zur Seite stand, für die freundlich erwiesene Hilfe und die erteilten Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

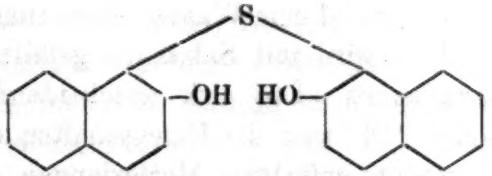
Über β-Naphtolsulfid und Isosulfid;

von

O. Hinsberg.

(II. Abhandlung.)

Im folgenden gebe ich zur Ergänzung meiner ersten Abhandlung[1]) einige neue Beobachtungen über die beiden isomeren Naphtolsulfide.

Isonaphtolsulfid, 

Verhalten gegen Sodalösung. β-Naphtolsulfid vom Schmp. 216° wird von wäßriger Sodalösung in der Wärme unter Kohlensäureentwickelung glatt aufgelöst; anders verhält sich das Isosulfid. Wird es mit Sodalösung einige Minuten lang zum Sieden erhitzt, so geht nur ein kleiner Teil in Lösung und zwar unter Umwandlung in Naphtolsulfid; der größte Teil bleibt in Form eines rötlichen Harzes (Schmp. ungefähr 150°) zurück. Dieses Harz besteht im wesentlichen noch aus Isosulfid; es ist aber mit einem Oxydationsprodukt — sehr wahrscheinlich mit Dehydronaphtolsulfid — vermengt, wie daraus hervorgeht, daß es beim Behandeln mit Zinkstaub, Eisessig und etwas Salzsäure glatt reines Isosulfid liefert.

Aus dieser Beobachtung ergibt sich einmal, daß das Isosulfid kaum von heißer Soda aufgenommen wird, daß es also schwächer sauer wie das in wäßriger Soda leicht lösliche Isomere ist. Weiter ist Isonaphtolsulfid leichter oxydierbar wie das isomere Sulfid; es verhält sich — wenigstens bei Gegenwart von Soda — fast wie die Leukoverbindung eines Farbstoffes, da es schon durch den Luftsauerstoff kräftig oxydiert wird.

Verhalten gegen Natriumsulfid. Erwärmt man das rote Oxydationsprodukt des β-Naphtolsulfids, den bisher De-

[1]) Dies. Journ. [2] 90, 345 (1914).

hydronaphtolsulfid genannten Körper, mit einer wäßrigen Lösung von Na_2S, so geht er mit gelber Farbe in Lösung. Salzsäure fällt aus dieser Lösung einen gelblichen Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 160° schmilzt und aus fast reinem Isonaphtolsulfid besteht.[1]) Dieses wird daher durch Natriumsulfid nicht in das Isomere umgewandelt, während Natronlauge bekanntlich umlagernd wirkt. Merkwürdigerweise genügen aber, wie die folgenden Versuche zeigen, kleine Mengen von Na_2S, um die umlagernde Wirkung der Natronlauge auf Isosulfid zu verhindern.

1. Versuch. 0,3 g Isosulfid werden mit 5 ccm Natronlauge (10proz.) und 1 ccm Wasser eben zum Sieden erhitzt; nach dem Abkühlen wird mit Salzsäure gefällt und aus Essigsäure umkrystallisiert. Die sich abscheidenden Krystalle zeigen den Schmp. 216° und die Eigenschaften des β-Naphtolsulfids. Aus den rötlich gefärbten Mutterlaugen scheidet sich ein geringes Quantum einer rotgelben amorphen Substanz ab, welche beim Behandeln mit Zink, Eisessig und etwas Salzsäure glatt in Isosulfid übergeht. Ein kleiner Teil des angewandten Isosulfids ist demnach der Umlagerung entgangen und gleichzeitig durch den Sauerstoff der Luft oxydiert worden.

2. Versuch. 0,4 g Isosulfid werden mit 6 ccm Natronlauge (7proz.) und 2 ccm Wasser im Wasserstoffstrom während 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Das durch HCl ausgefällte Umwandlungsprodukt zeigt roh den Schmp. 212° (vorher Sinterung); nach einmaligem Krystallisieren aus Eisessig erhält man 0,35 g reines Sulfid vom Schmp. 216°. Die Umwandlung ist hier nahezu quantitativ erfolgt.

3. Versuch. 0,4 g Isosulfid werden mit 6 ccm NaOH (7proz.) und 3 ccm einer Natriumsulfidlösung, welche 0,007 Na_2S enthält, während 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abkühlen durch Salzsäure ausgefällte Niederschlag krystallisiert aus Alkohol in gelblichen Nädelchen vom Schmp. 160°. Sie geben mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion, bestehen also aus unverändertem Isosulfid. Die Krystallisation ist aber nicht ganz einheitlich, denn beim Extrahieren mit kaltem Eisessig und dann mit wenig kaltem Alkohol hinterbleibt ein

[1]) Ich fand den Schmelzpunkt des Iso-β-naphtolsulfids bei 159°; Henriques gibt 152°.

schwerlöslicher Rückstand (einige cg), welcher unscharf zwischen 150° und 180° schmilzt und mit Eisenchlorid eine deutliche Blaufärbung zeigt, also offenbar etwas Sulfid enthält.

Die Umwandlung des Isosulfids in Sulfid ist demnach durch die dem umlagernden Agens, der Natronlauge, hinzugefügten ca. 2% Na_2S ganz außerordentlich verzögert worden. Worauf diese eigenartige Erscheinung beruht, vermag ich nicht anzugeben.

Di-β-naphtalinsulfon-iso-β-naphtolsulfid, $(C_{10}H_6OSO_2C_{10}H_7)_2S$.

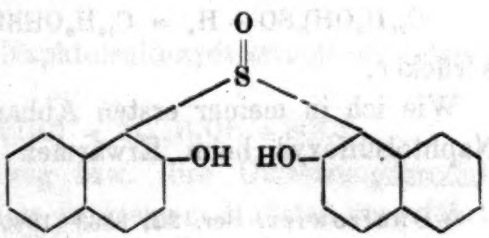
Die Acetylverbindung des Isosulfids ist nach der Beschreibung von Nolan und Smiles[1]) amorph. Sie läßt sich nun durch Verdunsten der alkoholischen Lösung in Krystallen erhalten, die aber stets schlecht ausgebildet sind und unscharf schmelzen. Besser geeignet zur Charakterisierung des Isosulfids ist sein β-Naphtalinsulfonderivat, welches man wie folgt erhält.

5 g Isosulfid werden zusammen mit 2 Mol-Gew. β-Naphtalinsulfochlorid in wasserfreiem Pyridin aufgelöst. Man läßt mehrere Tage lang stehen und scheidet das Reaktionsprodukt dann durch Eingießen in Wasser aus. Es wird nach dem Trocknen mit kaltem Alkohol, dem wenig Natronlauge zugesetzt ist, im Mörser verrieben; der Rückstand liefert nach zweimaliger Krystallisation aus Eisessig den reinen β-Naphtalinsulfonsäureester als hellgelbes Krystallmehl. Die Verbindung ist schwer löslich in kaltem Eisessig und in Alkohol, leicht löslich in Chloroform. Die aus Essigsäure erhaltene Verbindung enthält $^1/_2$ Mol. CH_3COOH; sie beginnt bei ungefähr 85° zu sintern und ist bei 110° (Gasentwickelung) geschmolzen.

0,2124 g verloren bei 110° 0,0089 g.

Ber. für $C_{40}H_{30}S_2O_6 + {}^1/_2 CH_3COOH$:		Gefunden:
CH_3COOH	4,12	4,19 %.

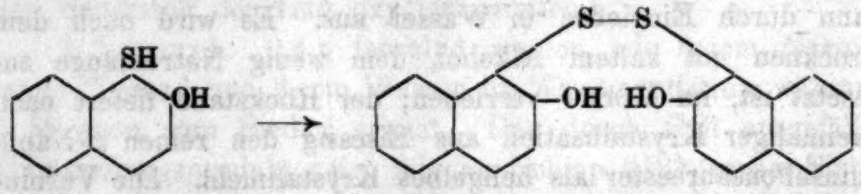
β-Naphtolsulfoxyd,



[1]) Chem. Soc. 103, 347 (1913).

Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig. 5 g Sulfoxyd (etwas Sulfon enthaltend) werden in Eisessiglösung etwa 10 Minuten lang mit Zinkstaub gekocht. Die vom Zink abfiltrierte Lösung gibt mit Wasser eine geringe Fällung, welche im wesentlichen aus Sulfon besteht. Das Filtrat läßt beim Stehen an der Luft gelbe Nädelchen fallen, welche einem Oxydationsprozeß durch den Sauerstoff der Luft ihre Entstehung verdanken. Rascher erhält man sie, wenn man das eben erwähnte Filtrat an der Luft auf ein kleines Volumen eindampft. Die Verbindung hat sich als identisch mit dem β-Naphtoldisulfid vom Schmp. 171° erwiesen.[1]) Sie krystallisiert aus Petroläther, in welchem sie auch in der Wärme schwer löslich ist, in feinen gelben Nadeln, aus Eisessig in etwas dunkler gefärbten Krystallen. Ihre Lösung in Soda oder Natronlauge ist gelb gefärbt. Mit Ferricyankali und Alkohol entsteht eine ebenfalls gelbe Fällung; Eisenchlorid färbt die verdünnte alkoholische Lösung schwach grünlich.

Das Disulfid ist im vorliegenden Falle ohne Zweifel durch Oxydation aus dem ursprünglich in der Reduktionsflüssigkeit vorhandenen β-Oxy-α-naphtylmerkaptan entstanden:



Die auf ein kleines Volumen eingedampfte Reduktionsflüssigkeit gibt nach dem Abfiltrieren des Disulfids beim weiteren Eindunsten eine Abscheidung schwach gefärbter Krystalle, welche sich aus heißem Wasser umkrystallisieren lassen; sie bestehen aus β-Naphtol.

Die Reduktion des Sulfoxyds läßt sich demnach summarisch durch die Gleichung

$$(C_{10}H_6OH)_2SO + H_4 = C_{10}H_6OHSH + C_{10}H_7OH + 2H_2O$$

ausdrücken.

Wie ich in meiner ersten Abhandlung gezeigt habe, wird β-Naphtolsulfoxyd beim Erwärmen mit Alkalien sowohl wie

[1]) Onufrowicz, Ber. 23, 3363 (1890). Dort ist der Schmelzpunkt etwas niedriger, bei 169° angegeben.

mit Mineralsäure glatt in β-Naphtol und SO_2 gespalten. Der eben geschilderte Prozeß macht es wahrscheinlich, daß der Zerfall des Moleküls in zwei Phasen verläuft, in deren erster neben β-Naphtol ein schwefelhaltiges Bruchstück, wahrscheinlich β-Naphtolsulfinsäure, entsteht.

$$(C_{10}H_6OH)_2SO + H_2O = C_{10}H_7OH + C_{10}H_6OHSO_2H\,.$$

Auf dieser Stufe wird er bei der Reduktion festgehalten, indem die Sulfinsäure in das stabile Merkaptan umgewandelt wird. Fehlt das Reduktionsmittel, so zerfällt die Sulfinsäure weiter in SO_2 und β-Naphtol.

Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure. Nach mehrtägigem Stehen von feingepulvertem Sulfoxyd mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (1,96) bei Zimmertemperatur läßt sich in der Reaktionsmasse β-Naphtol in nicht unbeträchtlicher Menge nachweisen. Beim kurzen Erwärmen auf dem Wasserbad ist der Zerfall des Moleküls in β-Naphtol und SO_2 nahezu vollständig; ein Teil der schwefligen Säure wird hierbei weiter verändert und zum Teil in H_2S — durch den Geruch wahrnehmbar — umgewandelt.

Auch hier zeigt sich demnach wieder, mit welcher Leichtigkeit das Molekül des Sulfoxyds in drei Bruchstücke auseinanderfällt.

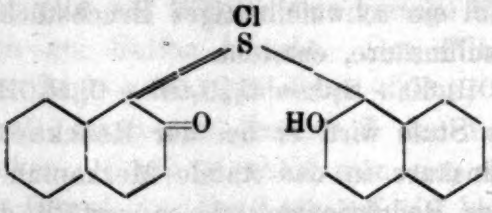
Verhalten gegen alkoholische Salzsäure. Etwa 1 g Sulfoxyd wird in einem mit Glasstopfen verschließbaren Gefäß mit methylalkoholischer Salzsäure übergossen, während 6 Tagen, wobei häufig umgeschüttelt wird, bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Das Sulfoxyd ist dann bis auf einen kleinen Bodensatz in Lösung gegangen. Verdunstet man die gelblich gefärbte Lösung im Exsiccator über Natronkalk und Schwefelsäure, so erhält man einen Rückstand, welcher, wie sich durch Krystallisation aus Chloroform nachweisen läßt, wesentlich aus β-Naphtol besteht. Daneben ist wenig β-Naphtoläther entstanden.

Die Zersetzung des β-Naphtolsulfoxyds erfolgt ohne Zweifel nach folgender Gleichung:

$$(C_{10}H_6OH)_2SO + 2HCl = 2C_{10}H_7OH + SOCl_2\,.$$

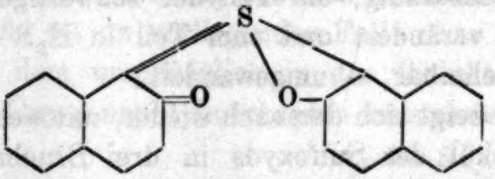
Die letztere Verbindung bzw. ihre Umsetzungsprodukte mit Alkohol wurden bei dem in kleinem Maßstab ausgeführten Versuche nicht nachgewiesen.

Ich machte in meiner ersten Abhandlung darauf aufmerksam, daß das erste Einwirkungsprodukt der Salzsäure auf das Sulfoxyd vielleicht ein Sulfoniumchlorid von der Form



sei, welches im Verlauf der Reaktion weiter zerfalle. Eine Verbindung dieser Art wäre nun hier zu erwarten gewesen. Sie ist aber nicht aufgefunden worden, woraus zu schließen ist, daß sie, wenn überhaupt existenzfähig, sehr leicht durch überschüssige Salzsäure weiter verändert wird.

Dehydro-β-naphtolsulfid oder Iso-β-naphtolsulfoniumanhydrid,



Konstitution. Henriques[1]) hat das Einwirkungsprodukt von Phenylhydrazin auf das rote Oxydationsprodukt des β-Naphtolsulfids — Dehydro-β-naphtolsulfid oder Naphtosulfoniumchinon genannt — beschrieben und hat ihm auf Grund der Analyse die Formel eines Diphenylhydrazons zugeteilt; er hat daraus auf das Vorhandensein von zwei Carbonylgruppen in der Ausgangsverbindung geschlossen. Merkwürdigerweise hat Henriques aber den für die Zusammensetzung des Hydrazons charakteristischen N-Gehalt nicht ermittelt. Ich habe dies nachgeholt und dabei festgestellt, daß er für ein Monophenylhydrazon stimmt.

Nun krystallisiert das Phenylhydrazon des Dehydrokörpers nicht besonders gut; weit besser eignet sich das p-Nitrophenylhydrazon zu seiner Charakterisierung. Man erhält die Verbindung, wenn man zu einer heißen Auflösung des roten Oxydationsproduktes in Eisessig eine gleichfalls heiße

[1] Ber. 27, 2993 (1894).

Lösung von p-Nitrophenylhydrazin (2 Mol.) in Eisessig gießt. Die Abscheidung des Monohydrazons erfolgt sofort in roten gut ausgebildeten Nadeln und wird beim Erkalten vollständig. Durch Umkrystallisieren aus viel Eisessig wird die Verbindung rein erhalten. Bei einem zweiten Versuch wurde dem Reaktionsgemisch so viel Chloroform zugesetzt, daß bei 100° keine Abscheidung erfolgte und hierauf während mehrerer Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; das im Überschuß vorhandene Nitrophenylhydrazin hätte bei dieser Versuchsanordnung Zeit gehabt, auf eine etwa vorhandene zweite CO-Gruppe einzuwirken. Aber auch jetzt krystallisierte beim Verdunsten der Eisessig–Chloroformlösung lediglich das Mono-p-nitrophenylhydrazon aus und zwar in nahezu theoretischer Ausbeute. Die Verbindung krystallisiert aus Essigsäure in roten Nadeln vom Schmp. 207°. Sie ist schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Chloroform. Die Auflösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün und wird beim Erwärmen violett.

Analyse des Phenylhydrazons.

0,0551 g gaben 3,45 ccm N bei 16° und 760 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2SO$:	Gefunden:
N 6,90	7,26 % .

Analyse des p-Nitrophenylhydrazons.

0,1404 g gaben 11,1 ccm N bei 11° und 753 mm.

Berechnet für $C_{22}H_{17}N_3O_3$:	Gefunden:
N 9,31	9,29 % .

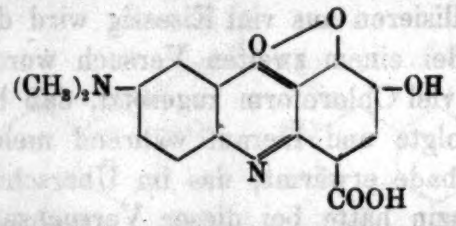
Nach dem Vorstehenden enthält der Dehydrokörper eine Carbonylgruppe, er kann also weder als Peroxyd[1]), noch als sog. Sulfoniumchinon mit zwei CO-Gruppen aufgefaßt werden. Ganz ungezwungen läßt sich aber das bisher vorliegende Tatsachenmaterial mit der in der Überschrift angeführten Formulierung vereinigen, nach der die Verbindung kurz als Iso-β-naphtolsulfoniumanhydrid[2]) zu bezeichnen wäre.

Die Verbindung träte damit in Analogie zu gewissen Oxyderivaten der Azin-, Thiazin- und Oxazinreihe, für welche nach dem Vorschlag von Niezki und Kehrmann ähnliche

[1]) Meine in der ersten Abhandlung geäußerte Ansicht ist demnach zu berichtigen; a. a. O. S. 353.

[2]) Die Zugehörigkeit zur Isoreihe wird durch die leichte Überführbarkeit in Isonaphtolsulfid bewiesen.

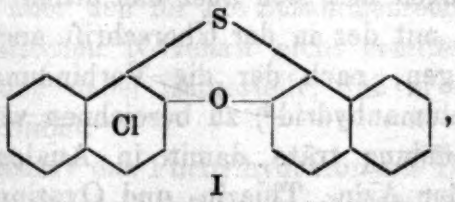
Anhydridbindungen zwischen dem basischen Hydroxyl der Oniumgruppe und einem Phenolhydroxyl angenommen werden. Ich führe als Beispiel die Formel des Gallocyanins an:



Semicarbazid. Gleiche Teile Semicarbazidchlorhydrat und Naphtolsulfoniumanhydrid werden unter Zusatz von Natriumacetat mit Alkohol bis zur Auflösung gekocht.

Die resultierende rote Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten eine braunrote Krystallmasse, welche mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert wird, wobei ein geringer, schwer löslicher Anteil zurückbleibt. Das nach dreimaliger Krystallisation erhaltene Semicarbazid bildet braunrote Krystalle, welche sich bei 175° zersetzen. Es ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Da die Verbindung nicht besonders gut krystallisiert, wurde sie nicht analysiert.

Verhalten gegen Salzsäure. Isonaphtolsulfoniumanhydrid wird in Chloformlösung von gasförmiger Salzsäure kaum angegriffen. Läßt man die Verbindung mit methylalkoholischer Salzsäure mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur stehen, so haben sich die roten Krystalle in ein hellgelbes Pulver umgewandelt. Dasselbe erwies sich als identisch mit dem von Christopher und Smiles durch Kochen des Sulfoniumanhydrids mit Acetylchlorid erhaltenen Chlornaphtathioxin[1]) (I).

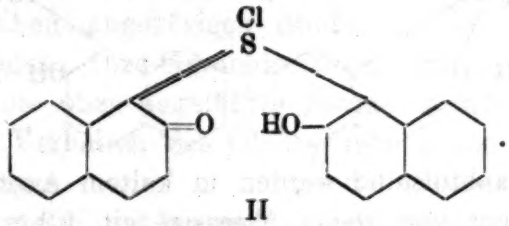


I

Man darf wohl annehmen, daß sich bei der Reaktion zunächst das Chlorhydrat der Isosulfoniumbase (II) bildet, welches aber wenig beständig ist und sich unter Wanderung des Chlor-

[1]) Chem. Soc. 101, 715. Besser Chlorisonaphtathioxin, denn die Verbindung gehört offenbar der Isoreihe an.

atoms und Ringschließung in das chlorierte Isonaphtathioxin umwandelt.



II

Derartige Wanderungen des Chlors vom Schwefel in den aromatischen Kern sind schon öfter beobachtet worden.[1])

Es ist bemerkenswert, wie leicht das Isosulfoniumanhydrid hier unter engerem Zusammenschluß der Atome umgewandelt wird, wenn man bedenkt, daß das auf der gleichen Oxydationsstufe befindliche β-Naphtolsulfoxyd durch alkoholische Salzsäure glatt in 3 Bruchstücke (2 Mol. Sulfoxyd = 2 Mol. β-Naphtol + 1 Mol. SO_2) gespalten wird.

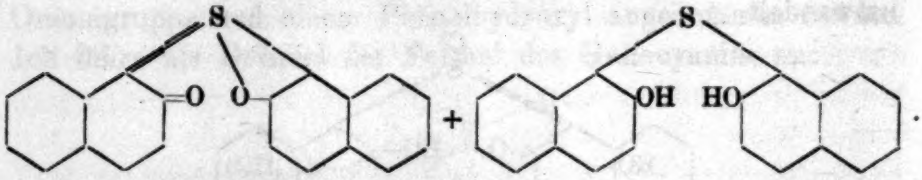
Verhalten gegen Überchlorsäure. Isonaphtolsulfoniumanhydrid wird beim Verreiben mit konzentrierter Überchlorsäure im Mörser dem Aussehen nach kaum verändert. Trocknet man den roten Brei auf einer Tonplatte und dann im Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk, so erhält man ein rotes Pulver, welches bei 128° unter Zersetzung schmilzt und chlorhaltig ist. Beim Abwaschen mit Alkohol wird der Schmelzpunkt des Präparates aber rasch erhöht und nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform–Alkohol ist nur noch unverändertes Sulfoniumanhydrid vorhanden.

Falls demnach ein Perchlorat der Sulfoniumverbindung existiert, was durch den angeführten Versuch nicht bewiesen ist, denn die Überchlorsäure könnte auch mechanisch aufgenommen sein — so ist dieses Salz schon durch 96proz. Alkohol zerlegbar. Auch die Herstellung eines Sulfats gelang nicht. Isonaphtolsulfoniumanhydrid zeigt demnach nur geringe Neigung zur Salzbildung.

---

[1]) Vgl. z. B. Kehrmann und Diserens, Ber. 48, 318 (1915); Christopher und Smiles nehmen bei der von ihnen studierten Einwirkung von Acetylchlorid auf das Sulfoniumanhydrid ebenfalls das Sulfoniumchlorid (II) als Zwischenprodukt an.

Halbchinoide Verbindung,



4 g Isonaphtolsulfid werden in kaltem Aceton gelöst und unter Zufügung von wenig Eisessig mit 1,2 g (etwa 1 Mol.) Wasserstoffsuperoxyd (30proz.) versetzt. Man läßt 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, versetzt dann mit viel Wasser und krystallisiert den ausfallenden Niederschlag nach dem Trocknen zweimal aus einem Gemisch von Petroläther und Chloroform um. Ausbeute 3 g Chinhydron aus 5 g Isosulfid. Die hellgelb gefärbten Nadeln schmelzen bei 141° unter Gasentwickelung. Sie enthalten 1 Mol. Chloroform und sind leicht löslich in diesem Lösungsmittel, ebenso wie in Alkohol und Aceton. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man eine blaue Farbenreaktion.

Ein chloroformfreies Produkt erhält man, wenn man die eben erwähnten Krystalle in Aceton auflöst und dann mit Wasser wieder fällt, unter zweimaliger Wiederholung der Prozedur. Das resultierende hellgelb gefärbte Pulver enthält anscheinend frisch, dargestellt und kurze Zeit im Exsiccator getrocknet, 1 Mol. Krystallwasser. Es schmilzt bei 143° unter Gasentwickelung.

Bei der Reduktion mit Eisessig, Zinkstaub und wenig Salzsäure wird das Chinhydron in Isosulfid zurückverwandelt.

Über die Zusammensetzung gibt das Verhalten gegen Alkali und beim Erhitzen Aufschluß. 1 g Chinhydron (aus Chloroform–Petroläther) wird im Platintigel auf 130°—140° bis zur Gewichtskonstanz erwärmt, wobei das Krystallchloroform entweicht. Der Rückstand wird mit kaltem Chloroform behandelt. Hierbei bleibt β-Naphtolsulfid vom Schmp. 216° ungelöst zurück. Die rote Chloroformlösung scheidet zunächst unverändertes Chinhydron, später rote Krystalle von Iso-β-Naphtolsulfoniumanhydrid aus. Der Vorgang ist so zu verstehen, daß ein Teil des im Chinhydron in lockerer Bindung enthaltenen Isosulfids bei 140° in das isomere Sulfid umgewandelt wird, also dieselbe Umwandlung wie das freie Iso-

sulfid erleidet.[1]) Dabei wird die entsprechende Menge des Sulfoniumanhydrids in Freiheit gesetzt, denn die beiden verschiedenen Reihen angehörigen Stoffe können sich offenbar nicht mehr binden. Ihre Gewichtsmengen sind ungefähr gleich groß, was für die oben angeführte Formel spricht.

Über das Verhalten des Chinhydrons gegen Alkali wäre folgendes zu sagen.

Frisch dargestellte Acetonpräparate lösen sich in stark verdünnter Natronlauge zu einer schwach gelblichen, schäumenden Flüssigkeit auf. Fällt man gleich nach dem Auflösen mit verdünnter Salzsäure, so erhält man ein Präparat, das sich vom Ausgangsmaterial kaum unterscheidet.[2]) Das Chinhydron wird demnach durch kurze Einwirkung von verdünntem Alkali nicht verändert. Erwärmt man ein Chloroformpräparat mit 5 prozent. Natronlauge einige Minuten lang zum Sieden, so entweicht das Krystallchloroform, gleichzeitig scheidet sich eine gelbrote Masse ab, welche sich durch Krystallisation aus Chloroform–Petroläther in unverändertes Chinhydron und Isosulfoniumanhydrid trennen läßt. Die alkalische Flüssigkeit scheidet nach dem Ansäuern Naphtolsulfid (216°) in nahezu reiner Form ab. Der Vorgang ist demnach dem beim Erhitzen eintretenden ganz ähnlich.

Bemerkenswert ist, daß die halbchinoide Verbindung sich nicht durch Zusammenbringen gleicher Gewichtsmengen von Isosulfid und Isosulfoniumanhydrid in Chloroformlösung herstellen läßt. Die Bindung der beiden Bestandteile muß demnach fester sein, wie beim Chinhydron par excellence, das sich bekanntlich durch direkte Vereinigung von Chinon und Hydrochinon herstellen läßt. Jedenfalls geht aus den Versuchen hervor, daß das Isonaphtolsulfoxyd, welches ohne Zweifel bei der Einwirkung von H_2O_2 auf das Isosulfid vorübergehend entsteht, wenig beständig ist, da es große Neigung hat, in Anhydridformen überzugehen, als deren einfachste das Isonaphtolsulfoniumanhydrid aufzufassen ist.

0,1389 g (Acetonpräparat, mehrere Wochen lang über H_2SO_4 und zum Schluß über P_2O_5 getrocknet) gaben 0,3861 g CO_2 und 0,0545 g H_2O.

[1]) Hinsberg, a. a. O. S. 346.

[2]) Zuweilen wurde ein um einige Grad höherer Schmelzpunkt beobachtet.

Ber. für $C_{20}H_{14}SO_2 + C_{20}H_{12}SO_2$:		Gefunden:
C	75,71	75,81 %
H	4,10	4,86 „ .

0,1574 g (Acetonpräparat, kurze Zeit im Exsiccator getrocknet) verloren bei 140° 0,0059 g.

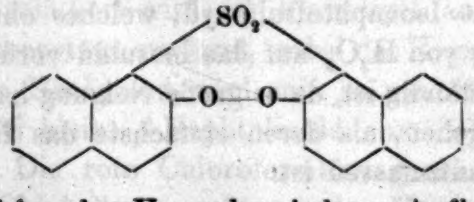
Ber. für $C_{20}H_{14}SO_2 + C_{20}H_{12}SO_2 + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	2,76	3,75 % .

0,1907 g (Chloroformpräparat) verloren bei 140° 0,0297 g.
0,1268 g verloren bei 140° 0,0202 g.

Ber. für $C_{20}H_{14}SO_2 + C_{20}H_{12}SO_2 + CHCl_3$:		Gefunden:
$CHCl_3$	15,85	I. 15,56 II. 15,92 % .

Weitere Oxydation des Chinhydrons. 1 g Chinhydron wird in Aceton unter Zusatz von 1 ccm Eisessig und 0,45 ccm H_2O_2 (30proz.) gelöst, eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der entstandenen roten Lösung fällt man durch Zusatz von viel Wasser das Reaktionsprodukt aus, filtriert, trocknet und löst in Aceton. Nun wird Petroläther bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt und nach einiger Zeit von der geringen braunen Fällung abgegossen. Beim weiteren Verdunsten erhält man Krystalle, welche durch Umlösen aus Eisessig in einheitlichen gelben Blättchen erhalten werden. Sie schmelzen nach kurzem Trocknen im Exsiccator zwischen 70° und 80° und enthalten Krystallessigsäure. Ausbeute 0,6 g. Die Verbindung ist noch nicht näher untersucht worden; sie scheint ebenfalls eine Doppelverbindung, und zwar von Isonaphtolsulfoniumanhydrid mit einem höher oxydierten Produkt zu sein.

Dehydronaphtolsulfon,



Die nachfolgenden Versuche sind zur Aufklärung über die Konstitution des Dehydrosulfons unternommen worden. Sie haben ergeben, daß die Verbindung sehr wahrscheinlich keine Carbonylgruppen enthält, daß ihr also die in meiner ersten Abhandlung vorgeschlagene Peroxydformel zukommt.

1. Versuch. Je 0,2 g Dehydrosulfon und p-Nitrophenylhydrazin werden, in Alkohol–Chloroform aufgelöst, während 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der sodann nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird zur Entfernung von Nitrophenylhydrazin wiederholt mit Wasser ausgekocht. Hierbei bleiben 0,15 g Dehydrosulfon ungelöst zurück, welche nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig den richtigen Schmelzpunkt zeigen.

2. Versuch. Je 0,4 g Dehydrosulfon und p-Nitrophenylhydrazin werden in Eisessiglösung während 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Gleich zu Beginn der Reaktion tritt Rotfärbung ein. Beim Erkalten scheidet die Reaktionsflüssigkeit Krystalle ab (0,2 g), welche sich als unverändertes Dehydrosulfon erweisen. Das Filtrat gibt beim Eingießen in Wasser eine rote Fällung, welche nach dem Trocknen 0,18 g wiegt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man braunrote Krystalle. Sie sind, wie sich durch den Schmelzpunkt und die Farbenreaktion mit Alkohol und Natronlauge nachweisen läßt, identisch mit der Verbindung, welche bei der Einwirkung von Nitrophenylhydrazin auf das alkalische Reduktionsprodukt des Dehydrosulfons, das Iso-β-naphtolsulfon bzw. dessen Anhydrid, entsteht. Sie sind demnach offenbar das Produkt einer sekundären Reaktion: zunächst wird ein Teil des Dehydrosulfons durch Nitrophenylhydrazin reduziert und dieses Reduktionsprodukt reagiert dann weiter mit noch vorhandenem Nitrophenylhydrazin. Dampft man die verdünnt essigsauren Mutterlaugen der eben erwähnten roten Fällung ein, so scheiden sich gelbe Krystalle vom Schmp. 205° ab. Dies ist der Schmelzpunkt des Acetyl-p-nitrophenylhydrazins. Der nicht in Reaktion getretene Teil des Hydrazins ist demnach durch das Lösungsmittel, die Essigsäure, acetyliert worden. Ein Nitrophenylhydrazon des Dehydrosulfons ist demnach auch hier nicht entstanden.

3. Versuch. Zu einer Auflösung von Dehydrosulfon in heißem Eisessig fügt man festes Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat im Überschuß und erwärmt 2 Stunden lang auf 100°. Die alsdann durch Eingießen in Wasser erhaltene feste Substanz erwies sich lediglich als unverändertes Dehydrosulfon.

Reduktion des Dehydrosulfons in saurer Lösung.

β-Dinaphtol vom Schmp. 197°, $\begin{matrix} C_{10}H_6OH \\ | \\ C_{10}H_6OH \end{matrix}$.

Man trägt feingepulvertes Dehydrosulfon in eine siedende Mischung von Eisessig, wenig Salzsäure und Zinkstaub ein und erhitzt nachher noch einige Minuten lang zum Sieden. Aus der vom Zinkstaub abfiltrierten essigsauren Lösung fällt Wasser das Reduktionsprodukt in farblosen Flocken aus. Ausbeute 70—80% vom Ausgangsmaterial. Die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus starker Essigsäure oder aus Chloroform–Petroläther, und zwar erhält man aus ersterem Lösungsmittel gestreckte Blättchen, aus letzterem kugelige, aus feinen Nadeln bestehende Gebilde. Schmp. 197°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig; wird von Natronlauge, nicht aber von Sodalösung aufgenommen. Konz. H_2SO_4 löst in der Kälte farblos, in der Wärme violett. Die verdünnte alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung; auch mit Diazobenzolchlorid und Alkali entsteht keine auf Kuppelung hinweisende charakteristische Farbe.

Das Reduktionsprodukt ist schwefelfrei und hat die Zusammensetzung eines Dinaphtols; es gleicht dem bekannten β-Dinaphtol, welches durch direkte Oxydation des β-Naphtols entsteht, sehr, ist aber sicher verschieden von ihm, wie ein Vergleich meines Präparates mit einem mir von der Badischen Anilin- und Sodafabrik freundlichst überlassenen Präparat von reinem β-Dinaphtol, Schmp. 216°, ergab.[1])

Auch relativ schwache saure Reduktionsmittel sind imstande, das Dehydrosulfon unter Herauslösung der SO_2-Gruppe in Dinaphtol umzuwandeln. So entsteht dieses — allerdings in schlechter Ausbeute, wenn man Dehydrosulfon mit konz. Jodwasserstoffsäure (1 Teil) und Eisessig (2 Teile) auf dem Wasserbade erwärmt. Dabei mag erwähnt werden, daß Dehydrosulfon gegen nicht reduzierend wirkende Säuren recht beständig ist, so kann es, ohne Veränderung zu erleiden, mit einer Mischung

[1]) In der Literatur ist ein zweites β-Binaphtol vom Schmp. 195° — erhalten durch Schmelzen von β-Naphtolaldehyd mit Ätzkali — angeführt; Kauffmann, Ber. 15, 807 (1882). Vielleicht ist meine Verbindung mit diesem identisch.

von Eisessig und wenig konz. Salzsäure eine Stunde lang gekocht werden.

Über die näheren Vorgänge bei der geschilderten eigenartigen Reaktion kann erst Rechenschaft gegeben werden, wenn die Konstitution des neuen β-Dinaphtols festgestellt ist.

31,45 mg gaben 160,0 mg CO_2 und 15,6 mg H_2O.

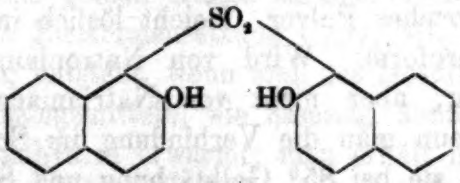
Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2$:		Gefunden:
C	83,9	84,05 %
H	4,9	5,35 „ .

Diacetylverbindung. Wird in der üblichen Weise durch 10 Minuten langes Kochen des Dinaphtols mit Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat erhalten. Die Verbindung krystallisiert aus Alkohol in haarfeinen Nadeln vom Schmp. 118°. Beim Verseifen mit Natronlauge wird Dinaphtol vom Schmp. 197° zurückerhalten.

35,76 mg gaben 101,6 mg CO_2 und 17,5 mg H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{12}(OCOCH_3)_2$:		Gefunden:
C	77,8	77,48 %
H	4,87	5,43 „ .

Reduktion des Dehydrosulfons in alkalischer Lösung. Iso-β-naphtolsulfon,



Behandelt man das Dehydrosulfon mit alkalischen Reduktionsmitteln, so erhält man eine Verbindung, die trotz ihrer für ein Sulfon eigenartigen Eigenschaften sehr wahrscheinlich als das Gegenstück zum β-Naphtolsulfon in der Isoreihe angesehen werden muß.

Sie zeigt nämlich nicht die bei fast allen bisher bekannten Sulfonen beobachtete Reaktionslosigkeit; sie ist im Gegenteil leicht veränderlich, gibt z. B. beim Erwärmen eine Anhydroverbindung und wird nach einigen vorläufigen Versuchen auch durck Zink und Salzsäure verändert.

Zur Darstellung eignen sich die beiden folgenden Vorschriften:

1. 2,0 g Dehydrosulfon werden, mit reinem Methylalkohol und Zinkstaub zu einem Brei verrieben, in ein siedendes Gemisch von 25—30 ccm Methylalkohohol[1]), 20 ccm konz. Ammoniak und Zinkstaub eingetragen. Man erwärmt 30 Minuten lang zum gelinden Sieden und filtriert dann heiß vom Zinkstaub ab. Das Filtrat wird mit der 5—6 fachen Menge Wasser und so viel Ammoniak versetzt, daß der abgeschiedene Niederschlag bis auf eine geringe Fällung in Lösung geht. Die von dieser durch Filtration befreite Flüssigkeit gibt mit Salzsäure einen Niederschlag von nahezu reinem Isonaphtolsulfon. Es wird durch Auflösen in kalter wäßriger Soda und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. Ausbeute 1,5 g.

2. Einige Gramm Dehydro-β-naphtolsulfon werden in eine Auflösung von überschüssigem, krystallisiertem Natriumsulfid in Methylalkohol eingetragen. Man erwärmt auf dem Wasserbade unter Umschütteln, bis Lösung eingetreten ist, verdünnt dann stark mit Wasser und fällt mit Salzsäure aus. Nach mehrstündigem Stehen wird das rohe Isosulfon auf dem Filter gesammelt und noch feucht zur Abtrennung von Schwefel und anderen Nebenprodukten in kalter verdünnter Soda gelöst. Ausbeute befriedigend.

So dargestellt erscheint das Isosulfon als weißes leichtes, anscheinend amorphes Pulver. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Wird von Natronlauge, Soda und Bicarbonatlösung, aber nicht von Natriumacetatlösung aufgenommen. Wenn man die Verbindung im Schmelzröhrchen erhitzt, so zeigt sie bei 85° Gelbfärbung und Sinterung, wird bei 110° dickflüssig und bei ca. 125° dünnflüssig. Sie zeigt wenig Neigung zum Krystallisieren und wird z. B. aus verdünntem Alkohol als farbloses, amorphes Pulver, aus Chloroform–Petroläther als gelbe, glasige Masse erhalten.

Mit konz. H_2SO_4, sowie mit $FeCl_3$ in verdünnter alkoholischer Lösung entstehen nur wenig charakteristische gelbe Färbungen.

Diazobenzolchlorid erzeugt in der alkalischen Lösung des Isosulfons eine farblose Fällung; das isomere β-Naphtolsulfon gibt — wie hier bemerkt werden mag — mit demselben Reagens

[1]) Bei Verwendung von 96 prozent. Äthylalkohol erhält man bei weitem schlechtere Resultate.

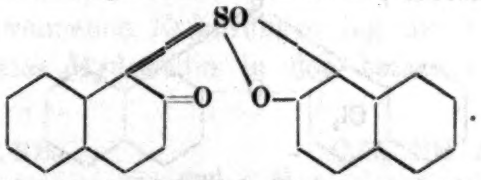
rasch den gelbroten Niederschlag des Benzolazo-β-naphtols; es verhält sich also wie die übrigen Verbindungen der normalen Reihe, β-Naphtolsulfid und Sulfoxyd: bei allen wird der Schwefel bzw. die schwefelhaltige Gruppe durch den Diazobenzolrest verdrängt, im Gegensatz zu den Verbindungen der Isoreihe.

Ferricyankali erzeugt in der warmen alkalischen Auflösung des Isosulfons eine gelbe Fällung; nach dem Trocknen, Abwaschen mit Alkohol und Krystallisieren aus Eisessig erhält man Dehydronaphtolsulfon (Schmp. beobachtet 243° statt 245°).

31,25 mg Substanz (im Vakuum getrocknet) gaben 78,2 mg CO_2 und 11,6 mg H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{14}SO_4$:		Gefunden:
C	68,58	68,24 %
H	4,00	4,12 „ .

Anhydrid des Isosulfons,



Erwärmt man das Isosulfon im Platintiegel auf 100°, so verliert es die einem Mol.-Gew. entsprechende Menge Wasser. Die in Form eines gelben Glases zurückbleibende Verbindung hat demnach die Zusammensetzung $C_{20}H_{12}SO_3$. Offenbar dieselbe Verbindung entsteht, wenn man das Isosulfon mit Wasser entziehenden Lösungsmitteln, wie Eisessig, konz. Ameisensäure oder Essigsäureanhydrid erwärmt; man erhält in diesem Falle gelbe Lösungen, aus denen sich das Anhydrid in krystallisierter Form gewinnen läßt; es ist indes noch nicht in genügend reiner Form dargestellt worden.

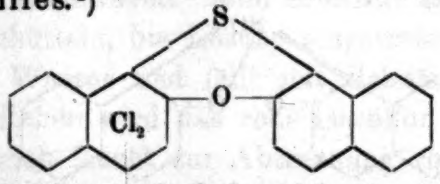
0,1930 g Isonaphtolsulfon (2 Tage lang über H_2SO_4 getrocknet) gaben bei 100° 0,0092 g ab.

Berechnet für $C_{20}H_{14}SO_4—H_2O$:		Gefunden:
H_2O	5,14	4,76 % .

Die Konstitution der Verbindung wird vielleicht durch die oben angeführte Formel ausgedrückt, nach welcher sie das zu dem Iso-β-naphtolsulfoniumanhydrid gehörige Sulfoxyd wäre. Für diese Auffassung spricht, daß der Körper durch Acetylchlorid, ähnlich wie das oben genannte Sulfoniumanhydrid, in Chlorderivate des Isonaphtathioxins übergeführt wird. Mit

p-Nitrophenylhydrazin entsteht allerdings ein Dihydrazon, was auf das Vorhandensein von zwei CO-Gruppen schließen läßt. Doch ist diese Reaktion noch nicht völlig aufgeklärt; sie soll später eingehend beschrieben werden.

Verhalten gegen Acetylchlorid. Isonaphtolsulfon gibt mit Acetylchlorid eine erst farblose, aber sehr rasch gelb werdende Lösung, welche offenbar das Anhydrid des Isosulfons enthält. Erwärmt man sie auf dem Wasserbade, so beginnt alsbald die Abscheidung hellgelber Krystalle, deren Menge schon nach einigen Minuten nicht mehr zunimmt. Aus diesem Reaktionsprodukt läßt sich durch mehrfache Krystallisation aus Chloroform ein in diesem Mittel schwer löslicher Anteil ausscheiden, welcher bei 234° schmilzt. Schmelzpunkt und Eigenschaften stimmen für das Isodichlornaphtathioxin von Nolan und Smiles.[1])



In den Mutterlaugen befindet sich eine zweite, in Chloroform leicht lösliche Substanz, die durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Eisessig und Chloroform–Alkohol in kleinen gelben Nädelchen erhalten wird. Ohne Zweifel liegt Isomonochlornaphtathioxin vor. Schmp. gef. 170°; keine Depression bei Mischung mit reinem Isomonochlornaphtathioxin vom Schmp. 172°.[2])

Bei glattem Verlauf sollte die Umsetzung gemäß der Gleichung:

$$C_{20}H_{12}SO_3 + 2CH_3COCl = C_{20}H_{10}Cl_2SO + 2CH_3COOH$$

nur das Dichlorderivat des Isonaphtathioxins ergeben, bei komplizierterem Verlauf sollte ein Gemisch des Mono-, Di- und Trichlorderivates entstehen. Wie aus dem Angeführten hervorgeht, nimmt die Reaktion offenbar diesen zweiten, komplizierteren Verlauf; das von der Theorie verlangte Trichlorisonaphtathioxin konnte indes bisher nicht unter den Reaktionsprodukten aufgefunden werden.

Freiburg i/B., April 1915.

---

[1]) Chem. Soc. 103, 905 (1913).

[2]) Christopher und Smiles geben den Schmelzpunkt des reinen Präparates etwas höher zu 173°—174° an.

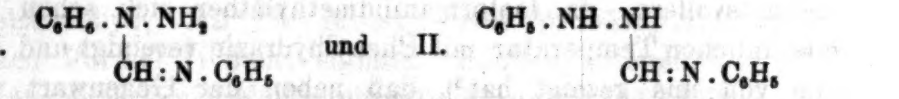
Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

Zur Kenntnis des Methenyldiphenylhydrazidins (Phenylimino-phenylhydrazino-methan);

von

M. Busch und **Wilh. Dietz.**

Gelegentlich früherer Untersuchungen über die Konstitution der Hydrazidine[1]) war dem einen von uns aufgefallen, daß die Angaben der Literatur über den Schmelzpunkt des Methenyldiphenylhydrazidins so sehr voneinander abweichen; nach den inzwischen gewonnenen Erfahrungen lag die Vermutung nahe, daß auch dieses Hydrazidin in den beiden strukturisomeren Formen



auftreten und die verschiedenen Autoren nicht die gleiche Verbindung in den Händen gehabt haben.

Während **R. Walther**[2]) das fragliche Hydrazidin aus Methenyldiphenylamidin und Phenylhydrazin gewinnt und den Schmelzpunkt bei 106°—108° findet, gibt er 2 Jahre später in einer mit **O. Zwingenberger**[3]) veröffentlichten Abhandlung an, daß die — übrigens hier auf dem gleichen Wege gewonnene — Substanz bei 90°—91° schmelze.

Dains[4]) hat den Körper als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Blausäuresesquichlorid auf Phenylhydrazin erhalten und findet den Schmelzpunkt bei 114°. Schließlich entsteht das Hydrazidin nach einer Untersuchung von **O. Schmidt**[5]) in glatt verlaufender Reaktion aus Isoformanilidomethyläther und Phenylhydrazin; nach **Schmidt** liegt der Schmelzpunkt

---

[1]) **Busch u. Ruppenthal**, Ber. **43**, 3001; **Busch u. Schneider**, dies. Journ. [2] **89**, 309 (1914).

[2]) Dies. Journ. [2] **53**, 470. [3]) Ebenda **57**, 223.

[4]) Ber. **35**, 2503. [5]) Ber. **36**, 2481.

bei 109°—109½°. Alle Autoren beschreiben die Substanz als weiße bis gelbliche Blättchen unbeständiger Natur.

Wir haben uns das Methenyldiphenylhydrazidin zunächst nach Walther[1]) bereitet, wobei wir unser Augenmerk speziell auf das Auftreten der beiden möglichen Isomeren richteten. Wir erhielten jedoch immer nur ein und dasselbe Hydrazidin, das nach 2—3maligem Umkrystallisieren aus Benzol farblose, silberglänzende Blättchen darstellt, die bei 109½° unter Aufschäumen zu einem braunen Öl schmelzen. Bezüglich der Darstellung des Hydrazidins sei noch bemerkt, daß es sich empfiehlt, Methenyldiphenylamidin und Phenylhydrazin nach der ersten Angabe Walthers in wenig Benzol aufeinander einwirken zu lassen und zwar die Flüssigkeit 1—1½ Stunden lang in gelindem Sieden zu erhalten. Die bald auftretende Rotfärbung der Lösung ist durch nebenher entstehenden Formazylwasserstoff bedingt.

Für die Gewinnung der beiden oben bezeichneten Isomeren schien der von O. Schmidt (a. a. O.) eingeschlagene Weg der aussichtsvollere, da Isoformanilidmethyläther sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Phenylhydrazin vereinigt und der eine von uns gezeigt hat[2]), daß neben der Gegenwart von Säure namentlich niedrige Temperatur den Eingriff am α-Stickstoff der Arylhydrazine begünstigt. Jedoch haben wir auch hier unter verschiedenen Bedingungen immer wieder das Produkt vom Schmp. 109½° bekommen, können also den Befund

[1]) Bei der Darstellung des Methenyldiphenylamidins aus Anilin und Orthoameisenäthylester bringt halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade, wie Walther (dies. Journ. [2] 53, 473) angibt, nur etwa ein Drittel der normalen Ausbeute. Man muß vielmehr 2 Stunden lang erhitzen, am besten im offenen Gefäß, damit der bei der Reaktion entstehende Alkohol abdunsten kann. Der beim Erkalten der Masse entstehende Krystallkuchen wird durch Absaugen von dem anhaftenden Öl möglichst befreit und letzteres nochmals der gleichen Operation unterworfen. Auf diese Weise erhält man das Amidin in einer Ausbeute von 75—80% der berechneten. — Die von Walther erwähnte Empfindlichkeit des Amidins gegen verdünnten Alkohol haben wir nicht beobachtet; man kann die Base sehr gut aus siedendem Alkohol umkrystallisieren, ohne einen Zerfall in Anilin und Formanilid befürchten zu müssen; erst nach längerem Stehen der mit Wasser verdünnten Mutterlauge macht sich der Beginn der Hydrolyse bemerkbar.

[2]) Busch, Ber. 42, 4596.

Schmidts als richtig bestätigen. Läßt man die Komponenten in Benzol aufeinander einwirken, so werden erhebliche Mengen Formazylwasserstoff gebildet, während in Alkohol ausschließlich das Hydrazin entsteht.

Die Angabe von Dains (Schmp. 114°) ist eine irrtümliche; wenigstens wurde auch bei wiederholtem Umkrystallisieren des Hydrazidins aus Äther–Ligroin, wie Dains vorschlägt, ein höherer Schmelzpunkt wie $109^1/_2{}^\circ$ nicht beobachtet.

Die Frage nach der Konstitution des vorliegenden Methenyldiphenylhydrazidins ist bisher von keinem der genannten Autoren berührt worden; wir haben jetzt diese Lücke ausgefüllt und die Entscheidung zwischen den eingangs verzeichneten Formeln dahin treffen können, daß das β-Hydrazidin (Formel II) vorliegt: Einerseits läßt sich die Verbindung leicht zu einem schön rot gefärbten Azokörper oxydieren:

$$C_6H_5.NH.NH.CH{:}N.C_6H_5 + O = C_6H_5.N{:}N.CH{:}N.C_6H_5 + H_2O,$$

andererseits zeigt das im übrigen merkwürdige Verhalten gegen Benzaldehyd, daß die Molekel eine primäre Aminogruppe (nach Formel I) nicht enthält. Endlich entsteht das Hydrazidin auch aus b-Formylphenylhydrazin und Anilin:

$$C_6H_5.NH.NH.CHO + C_6H_5.NH_2 = C_6H_5.NH.NH.CH{:}NC_6H_5 + H_2O.$$

Oxydation. Methenyldiphenylhydrazidin oxydiert sich bereits an der Luft, wobei es sich gelb bis bräunlich färbt. In reinem Zustand, vor Licht geschützt, ist es jedoch entgegen den früheren Angaben wochenlang haltbar. Die Oxydation zum Benzol-azo-methananil, $C_6H_5.N{=}N.CH{:}NC_6H_5$, vollzieht sich außerordentlich leicht bereits bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man Quecksilberoxyd in die Benzollösung des Hydrazidins einträgt. Das in Benzol sehr leicht lösliche Azoderivat bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels in strahlig angeordneten, derben, roten Nadeln zurück, die bei 62°—63° schmelzen. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien mit Ausnahme von Petroläther. Aus Benzol–Petroläther kann man die Substanz umkrystallisieren und gewinnt dabei bräunlich rote Krystallbüschel.

0,1205 g gaben 20,4 ccm N bei 7° und 731 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3$:		Gefunden:
N	20,09	19,85 %.

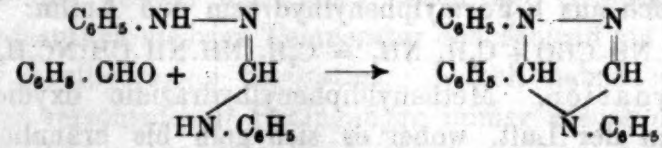
Die Azoverbindung ist sehr unbeständiger Natur, in 1 bis 2 Tagen zersetzt sie sich vollkommen unter Hinterlassung einer braunen Schmiere. Der Zerfall setzt auch in alkoholischer Lösung ein, in der schön roten Flüssigkeit macht sich bald eine Gasentwickelung bemerkbar, die rote Farbe verschwindet allmählich und aus der braungelben Lösung krystallisieren nach einiger Zeit gelbliche Nadeln aus, die sich identisch erwiesen mit Methenyldiphenylamidin. Der Zerfall des Azokörpers dürfte sich wohl in der Weise vollziehen, daß primär durch Hydrolyse Benzol, Stickstoff und Formanilid entsteht:

$$C_6H_5.N{:}N.CH{:}N.C_6H_5 + H_2O = C_6H_6 + N_2 + OCH.NH.C_6H_5$$

und das Anilid dann durch partielle Verseifung die Möglichkeit zur Bildung des Amidins bietet.

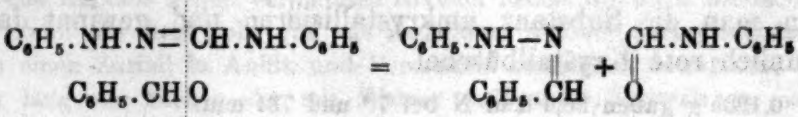
Methenyldiphenylhydrazidin und Benzaldehyd.

Bei gewöhnlicher Temperatur findet eine Einwirkung nicht statt, auch nicht in siedendem Alkohol. Erwärmt man die Komponenten in äquimolekularen Mengen im Wasserbad miteinander, so macht sich bald die Abscheidung einer geringen Menge Wasser bemerkbar, die nach etwa halbstündigem Erhitzen beendet ist. Die Reaktion nimmt einen unerwarteten Verlauf. Unsere Vermutung, daß eine Ringkondensation folgender Art



sich vollziehen würde[1]), bestätigte sich nicht; aus der alkoholischen Lösung der Reaktionsmasse krystallisierte vielmehr als Hauptprodukt Benzalphenylhydrazon aus, während sich aus der Mutterlauge ein braunes Öl abschied und schließlich aus den letzten Anteilen etwas Formylphenylhydrazin auskrystallisierte. Das Öl enthält geringe Mengen eines ziemlich hoch schmelzenden Körpers, in dem möglicherweise das oben verzeichnete Triazol vorliegt; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Öl Ameisensäure, Benzaldehyd und Anilin.

Die Hauptreaktion vollzieht sich jedenfalls nach der Gleichung



---

[1]) Vgl. Busch u. Ruppenthal, Ber. 43, 3009.

daneben

$$C_6H_5.NH.NH.CH:NC_6H_5 \quad O \quad HC.C_6H_5 = C_6H_5.NH.NH \quad CHO + N.C_6H_5 \quad CH.C_6H_5.$$

Methenyldiphenylhydrazidin aus Formylphenylhydrazin und Anilin.

Geringe Mengen der Komponenten wurden mit trockenem Benzol zu einem flüssigen Brei verrührt und die doppelte Gewichtsmenge Phosphorsäureanhydrid in kleinen Portionen eingetragen, dann 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt, wobei man das Benzol abdestillieren läßt. Die Masse wurde dann mit reichlich Wasser behandelt, von Ungelöstem abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniak nahezu neutralisiert; hierbei fiel ein gelblicher, krystallinischer Niederschlag aus, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol die Hydrazinbase in allerdings mangelhafter Ausbeute lieferte. Immerhin ist die Verbindung auf diesem Wege jederzeit zugänzlich, da Formylphenylhydrazin durch kurzes Aufkochen des Hydrazins mit 50prozent. Ameisensäure bekanntlich schnell zu erhalten ist.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CVIII. Über Gewinnung von Pikraten des Alkylpyridoniums und analoger Basen;

von

R. Frh. von Walther.

Bei der Umsetzung von Pikrinsäureäthyläther mit Pyridin wurde die Beobachtung gemacht, daß beide Komponenten relativ leicht aufeinander reagierten und das Pikrat des Äthylpyridoniums entstehen lassen. Der Pikryläther verhält sich also wie ein Halogenalkyl. Es hätte auch das Entstehen eines Trinitrophenylpyridoniumäthylats, $C_6H_2(NO_2)_3N(O.C_2H_5)C_5H_5$, im Bereich des Möglichen liegen können. Ein derartiges Äthylat bildet sich nicht, die Neigung zur Bildung der Äthylate von Ammoniumbasen scheint gering zu sein.

Zur Darstellung des Äthylpyridoniumpikrats erhitzt man 3 Teile Pikrinsäureäthyläther mit 1 Teil Pyridin auf dem Wasserbade und bei Bedarf höher mit direkter Flamme. Unter Dunkelfärbung tritt Reaktion ein, welche ohne weitere Wärmezufuhr weiter fortschreitet. Beim Abkühlen erstarrt

das Reaktionsgemisch zu einer rötlich gelben, krystallinischen Masse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem, absolutem Alkohol gelbe Blättchen aus ineinander gefügten Prismen ergab. Schmelzpunkt 91°.

0,1339 g gaben 0,2277 g CO_2 und 0,0437 g H_2O.
0,1264 g gaben 18,2 ccm N bei 22° und 752 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_7N_4$:		Gefunden:
C	46,43	46,47 %
H	3,57	3,65 „
N	16,66	16,05 „ .

Das Äthylpyridoniumpikrat löst sich etwas in Wasser von Zimmertemperatur, in solchem von 30°—40° geht es glatt und reichlich in Lösung, wobei es aber etwas Zersetzung erleidet. Beim Abkühlen fällt nämlich ein hellgelbes bis weißliches Produkt, welches unter dem Mikroskop nicht einheitlich erscheint. Auch der Schmelzpunkt liegt gegenüber dem des einen Materials tiefer, nämlich bei 81°—86°. Mit verdünnter Natronlauge in geringer Menge bei gewöhnlicher Temperatur digeriert, zeigt sich ein charakteristischer, süßlich aromatischer Geruch, der an Zimmtaldehyd und Baldrian erinnert, aber rasch durch einen Pyridingeruch verdrängt wird. Wird das Ausgangsmaterial in absolut alkoholischer Lösung mit Ammoniakgas behandelt, so tritt selbst in der Wärme keine Veränderung ein: beim Abkühlen der Lösung fallen schöne gelbe, prismatische Flitter des Ausgangsmaterials aus.

Wird die wäßrige Lösung des Äthylpyridoniumpikrats mit verdünnter Säure, z. B. HCl, versetzt, so fällt Pikrinsäure aus.

Die saure Mutterlauge wird abgesaugt und zur möglichsten Befreiung von gelöster Pikrinsäure mehrmals ausgeäthert. Wird die Lösung auf dem Wasserbade vom Äther befreit, dann mit Platinchlorid versetzt und weiter zur Konzentration genügend eingedampft, so scheiden sich beim Stehenlassen der Lösung im Exsiccator orange gefärbte, derbe Krystalle eines einheitlichen Platindoppelsalzes aus. Wird zu einer genügend konzentrierten Lösung des salzsauren Salzes der Pyridinbase Platinchlorid zugegeben, so erhält man direkt feine, goldgelbe Krystallflimmer vom Schmp. 197°. Das Salz ist das Platindoppelsalz des Äthylpyridoniumchlorids.

0,0945 g gaben 0,0292 g Pt.

Berechnet für $(C_5H_5N.C_2H_5)_2PtCl_6$:		Gefunden:
Pt	31,28	30,9 % .

Die Bildung des Äthylpyridoniumpikrats erfolgt so leicht, daß man gar nicht vom Pikryläther auszugehen braucht. Man kann Pyridinpikrat, also auch Pyridin und Pikrinsäure benutzen und direkt mit Orthoameisensäureester umsetzen.[1]) Werden

[1]) Vgl. R. von Walther, dies. Journ. [2] 91, 258 (1915).

5 g Pyridinpikrat bzw. dessen beide Komponenten und 2,4 g Orthoameisensäureäther im Ölbad am Steigrohr auf 130° bis 140° 1 Stunde lang erhitzt, so erhält man beim Abkühlen einen Krystallkuchen, der wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert das Äthylpyridoniumpikrat vom Schmp. 91° liefert.

0,1054 g gaben 15,4 ccm N bei 13° und 738 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_7N_4$:		Gefunden:
N	16,66	16,69 %.

Eine entsprechende Verbindung aus 2,4-Dinitrophenetol und Pyridin zu gewinnen, mißlang trotz mehrfacher Versuche.

Es ist anzunehmen, daß die Analogen des Pikrinsäureäthyläthers zur gleichen Umsetzung wie dieser zu benutzen sind, fraglich bleibt dagegen, ob Äther mit aromatischen Radikalen wie Pikrinsäurephenoläther zur Reaktion geeignet sind.

Gegenüber den Halogenalkylaten werden in vielen Fällen die Pikrate von Alkylammoniumverbindungen greifbare Vorteile bieten. Es wurde deshalb auch das Chinolin der Einwirkung unterworfen. Selbstverständlich kann der Pikryläther nicht die Reaktionsenergie besitzen wie ein Halogenalkyl, aber wegen des glatten Verlaufs der Umsetzung mit Pyridin war das Verhalten des Chinolins notwendigerweise zu studieren. Die Umsetzung gelingt tatsächlich und es ist deswegen anzunehmen, daß eine ganze Reihe von stärkeren tertiären Basen sich mit Pikryläther wird umsetzen lassen.

Äthylchinoliniumpikrat.

Pikryläthyläther wird mit reinem Chinolin auf dem Wasserbade erhitzt bis die Komponenten zu einer gelben krystallinischen Masse erstarrt sind. Einen Überschuß von Chinolin vermeidet man am besten, da sonst ein dunkel gefärbtes, schwer zu reinigendes Produkt herauskommt. Das Reaktionsprodukt wird mit Äther gewaschen und mehrmals aus heißem absoluten Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so gelbe Blättchen, die aus aneinander gefügten Prismen bestehen. Schmp. 151°.

0,1106 g gaben 0,2186 g CO_2 und 0,0370 g H_2O.
0,1445 g gaben 18,2 ccm N bei 21° und 760 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}O_7N_4$:		Gefunden:
C	52,84	52,67 %
H	3,63	3,74 „
N	14,51	14,2 „ .

Das Produkt ist in warmem Wasser leicht löslich, es scheidet sich beim Abkühlen als gelbe Nadeln vom Schmp. 151° wieder aus. Mit verdünnter anorganischer Säure wird Pikrinsäure abgeschieden und mit verdünnter Natronlauge treten Zersetzungen ein.

CIX. Zur Wasserlöslichkeit des Glases;

von

R. Frh. von Walther.

Gelegentlich der Notwendigkeit, Formaldehydlösungen nach der Leglerschen Methode durch Erhitzen mit Ammoniak im geschlossenen Gefäß und Zurücktitrieren des unverbrauchten Ammoniaks bestimmen zu müssen, wurden unstimmige Resultate erhalten, die als durch die Wasserlöslichkeit des Glasmaterials verursacht erklärt werden konnten. Auch dem jungen Analytiker ist es wohl bekannt, wie unzuverlässig die billigen Glasgefäße zu quantitativen, genauen Arbeiten sind. Trotzdem wird gegen diese Erfahrung recht oft gesündigt. Da als Lehrmittel der praktisch durchgeführte Versuch die eindringlichste Sprache redet, so empfehle ich für die Vorlesung und als Lehrbeispiele zu Beginn des quantitativen Arbeitens folgenden Versuch.

Eine Kochflasche von 1 Liter Inhalt aus farblosem Glase, wie solche als billige Kochflaschen für die gewöhnlichen Zwecke benutzt werden, wird mit $^1/_2$ Liter Wasser gefüllt und einige Stäubchen eines geeigneten Indikators zugesetzt, z. B. Alizarin. Beim Kochen wird das anfangs ganz schwach gelblich gefärbte Wasser rötlich, ja vielleicht sogar violett werden. Man läßt nun aus einer über dem Kolben stehenden Bürette langsam $^1/_{100}$ n-H_2SO_4 zutropfen, bis die gelbe Farbe der Lösung wieder erreicht ist. Unterdessen kocht das Wasser dauernd weiter. Nach kurzem wird das Wasser wieder ins Rötliche umschlagen, und wenn die Tiefe der Färbung gut ausgebildet ist, wird wiederum zurücktitriert bis zur gelben Färbung. Während einer Stunde wurden beispielsweise bei dauerndem Kochen des Kolbeninhalts 18,3 ccm $^1/_{100}$ n-H_2SO_4 verbraucht, ohne daß in dem Verhalten des Glases eine Änderung eingetreten war.

Auch die gewöhnlichen Reagensgläser sind für die gleichen Zwecke sehr geeignete Objekte, nach kürzester Zeit beginnt in ihnen der Farbenumschlag, der oft recht schnell bis zum Violett vertieft wird.

Preisausschreiben

betreffend Verwendung des Kalkstickstoffs.

Einleitung.

Für die Dauer des Krieges ist der deutschen Landwirtschaft das beliebteste und am schnellsten wirkende Stickstoffdüngemittel, der Chilesalpeter, ebenso wie der ihm in der Wirkung nahestehende Norgesalpeter entzogen. Das schwefelsaure Ammoniak, das als Ersatz am meisten in Frage kommt, reicht nicht aus, um den Chilesalpeter zu ersetzen. Damit ist die Landwirtschaft mit ihrem Bedarf von stickstoffhaltigen Handelsdüngemitteln in weitgehendem Maße auf den Kalkstickstoff angewiesen. Die Herstellung von Ammoniak auf synthetischem Wege wird zwar auch in vollem Umfange in Anspruch genommen, diese Erzeugung vermag aber nur einen Teil des Bedarfes zu decken. Die deutsche Landwirtschaft muß demnach mit der Tatsache rechnen, daß sie während des Krieges und solange dessen wirtschaftliche Folgen noch nicht ausgeglichen sind, wesentlich auf den Kalkstickstoff angewiesen ist.

Bei der Düngung pflegt man mit Recht neben den in sehr ausgiebigen Mengen vorhandenen Kalisalzen und den phosphorsäurehaltigen Düngemitteln schon mit Rücksicht auf die Kosten den Stickstoff im „Minimum“ zu halten. Damit ist aber neben den Einflüssen des Wetters, der Bodenbearbeitung, der Saat und Pflege, der Ernteertrag abhängig von der Menge des Stickstoffs, der zur Düngung gegeben wird. Gegenüber den Wirtschaftsdüngern — Stallmist, Jauche usw. — haben die Handelsdüngemittel wegen der leichteren Verteilungsmöglichkeit bei geringerer Massenbewegung noch eine ganz besondere Bedeutung.

Die Unabhängigkeit Deutschlands von der Zufuhr stickstoffhaltiger Düngemittel und des Rohstoffes der Salpetersäurefabrikation aus dem Auslande muß mit allen Mitteln angestrebt werden. Sie kann erreicht werden, wenn neben der inländischen Erzeugung von schwefelsaurem Ammoniak auch die Erzeugung und Anwendung von Kalkstickstoff in Deutschland großen Umfang annimmt. In dieser Beziehung hat der Kalkstickstoff den Vorzug, daß er als Rohmaterial nur die Luft und die Kalklager in Anspruch nimmt, die im Inland in unbegrenzten Mengen zur Verfügung stehen, während z. B. die Herstellung des schwefelsauren Ammoniaks auf den zum großen Teil vom Ausland stammenden Schwefelkies angewiesen ist. Mit dem Kalkstickstoff werden dem Boden nun zwei Stoffe zugeführt, die beide für die Ernährung der Pflanzen und die Ertragsfähigkeit des Bodens von Wert sind, was für die zur Bindung des Stickstoffs im schwefelsauren Ammoniak benötigte Schwefelsäure jedenfalls nicht in demselben Maße zutrifft.

Ich sehe mich daher zu zwei Preisausschreiben veranlaßt, von denen das eine die Düngewirkung des Kalkstickstoffes, das zweite die Verbesserung seiner Streubarkeit betrifft.

Zwar liegen zahlreiche wissenschaftliche und praktische Versuche über die Wirksamkeit des Kalkstickstoffs vor, es fehlt aber noch an einer übersichtlichen Zusammenfassung der hierbei gewonnenen Ergebnisse. Die Beschaffenheit des Kalkstickstoffs bezüglich seiner Handhabung und Streubarkeit befriedigt noch nicht vollständig, weil trotz mancher Verbesserungsvorschläge immer noch gewisse praktische Schwierigkeiten bestehen, deren vollständige Beseitigung nicht unmöglich erscheint. Die Schwierigkeiten der Verwendung des Kalkstickstoffs beruhen auf seiner Herstellung und chemischen Zusammensetzung. Der Kalkstickstoff wird aus Calciumcarbid gewonnen, das in glühendem Zustande das aus der Luft gewonnene Stickstoffgas aufnimmt. Der Kalkstickstoff ist eine Mischung des Calciumcyanamids mit Kohlenstoff. Das Cyanamid ist an und für sich kein direktes Düngemittel, dagegen wird es scheinbar im Boden durch chemische Umsetzungen, die noch nicht ganz aufgeklärt sind, bei denen aber die alkalischen Erden, das Eisenoxyd und die Absorptionsfähigkeit

des Bodens für Kalk eine Rolle spielen, in Harnstoff und mit Hilfe der Lebewesen des Ackerbodens aus Harnstoff in Ammoniak und Salpeter übergeführt. Diese der Landwirtschaft bekannte Tatsache sollte hier nochmals kurz angedeutet werden, um auch das Interesse fernerstehender Kreise der chemischen Technik für die Lösung dieser Preisaufgabe zu erwecken.

Zur Lösung dieser Frage ist keine Zeit für langjährige Versuche gegeben, wie sie sonst bei Düngungsfragen erforderlich sind. Es muß daher auf die Ergebnisse der bereits ausgeführten Versuche zurückgegriffen werden. Versuche über Streubarkeit für Preisausschreiben II lassen sich jederzeit unabhängig von Jahreszeit und Wetter ausführen.

Preisausschreiben I.

Welche Wirkung hat der Kalkstickstoff als Düngemittel bei Anwendung zu verschiedenen Jahreszeiten, auf den verschiedenen Bodenarten, bei verschiedener Bestellung und den verschiedenen Früchten? (Preisschrift.)

Die Wirksamkeit des Kalkstickstoffs hängt in hohem Maße von chemischen und biologischen Umsetzungen im Boden ab. Erschwert wird die richtige Verwendung dadurch, daß er kein direkt assimilierbarer Dünger ist, vielmehr erst durch chemische Umsetzungen im Boden wirksam gemacht wird. Die bisherigen Forschungen haben zumeist ergeben, daß der Kalkstickstoff früher verwendet werden muß, als andere Stickstoffdüngemittel des Handels, jedoch scheint es, als ob die chemische Umsetzung im Boden auch in sehr kurzer Zeit geschehen kann, so daß auch teilweise bei späterer Verwendung eine gute Wirkung erzielt wird. Die Verwendung als Kopfdüngemittel scheint nur unter gewissen Bedingungen möglich. Die Umsetzung im Boden vollzieht sich in che-

mischer Beziehung auf lehmhaltigem Boden leichter als auf Sandboden und in biologischer Beziehung besser auf tätigem, wie auf untätigem Boden. Jedoch haben neuere Versuche bereits ergeben (vgl. die vom Reichsamt des Innern herausgegebenen Berichte über Landwirtschaft, Heft 34, „Feldversuche über die Düngewirkung verschiedener stickstoffhaltiger Düngemittel“ und Wagner, Deutsche Landw. Presse, Nr. 6, 1915), daß unter Umständen auch die Wirkung auf Sandboden im Vergleich zu Lehmboden einen gegenüber früheren Versuchen, besonders denen der Düngerabteilung der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft, verhältnismäßig günstig ist, und daß, während die Umsetzung auf Niederungsmoor ungünstig erschien, sie auf Hochmoor, wo Stickstoffdünger an und für sich auch wirksamer ist, erfolgreich war. Die Ergebnisse der Kalkstickstoffdüngung im Vergleich zu Chilesalpeter schwanken nach den verschiedenen Früchten und Versuchen in ziemlich erheblichen Grenzen. In vielen Fällen ist der Kalkstickstoff in den letzten Jahren auch als Streupulver zur Vertilgung von Hederich und anderen Unkräutern verwendet worden. Die Ergebnisse im Vergleich zu Eisenvitriol stehen noch nicht fest. Besonders wichtig ist es auch, zu wissen, inwiefern eine derartige Verwendung als Streupulver gegen Unkräuter auch als Kopfdünger, besonders zum Ersatz des Chilesalpeters, wirksam ist.

In der Preisschrift sollen auf Grund einer gründlichen kritischen Prüfung der gesamten vorhandenen Literatur über Verwendung des Kalkstickstoffs als Dünger in Deutschland möglichst kurz und volkstümlich die Hauptergebnisse der bisherigen wissenschaftlichen Forschungen und praktischen Erfahrungen dargestellt werden, so daß diese Preisschrift als Anleitung für die Praxis verwendbar ist. Weitschweifige wissenschaftliche Ausführungen, kritische Erörterungen einzelner Arbeiten oder unverarbeitete Anhäufungen von einzelnen Ergebnissen in großer Zahl sind zu vermeiden.

Die Arbeit darf 16 Seiten nicht überschreiten (Format der Thielschen Landwirtschaftlichen Jahrbücher, Verlag Paul Parey-Berlin). Sie muß in Schreibmaschinenschrift oder in gut leserlicher Handschrift, einseitig druckfertig geschrieben, bis zum 1. Juli 1915 an das Ministerium für Landwirtschaft,

Domänen und Forsten, Berlin W 9, Leipziger Platz 10, eingereicht werden, ohne Angabe des Verfassers, aber mit einem Kennwort.[1])

Als Preise sind ausgesetzt:

1. Preis in Höhe von 3000 ℳ
2. „ „ „ „ 2000 „
3. „ „ „ „ 1000 „

Die mit einem ersten Preis ausgezeichneten Arbeiten werden Eigentum des Kgl. Ministeriums für Landwirtschaft, Domänen und Forsten und von ihm veröffentlicht.

Preisrichter sind:

Geheimer Oberregierungsrat Dr. Ramm, Berlin,
Ökonomierat Vibrans, Calvörde,
Geheimer Regierungsrat Professor Dr. Stutzer, Königsberg i. Pr.,
Hofrat Professor Dr. Immendorf, Jena,
Rittergutsbesitzer von Naehrich, Puschkowa.

Preisausschreiben II.

Verbesserung der Streufähigkeit des Kalkstickstoffs.

Bei der Verwendung des Kalkstickstoffs ist es bisher als Übelstand empfunden worden, daß er stark stäubt und eine ätzende Wirkung für Arbeiter und für Zugtiere besitzt. Die Arbeiter mußten infolgedessen durch Schutzbrillen, Handschuhe, durch anschließende Bekleidung usw. geschützt werden.

Durch verbesserte Fabrikation des Düngers bzw. durch

---

[1]) Der Name des Verfassers ist in einem versiegelten Briefumschlage beizufügen, der dasselbe Kennwort als Aufschrift trägt. Die Briefumschläge mit Namen der Verfasser, die keinen Preis erhalten haben und innerhalb von 6 Monaten nicht zurückgefordert sind, werden uneröffnet verbrannt.

Beimischung von Stoffen, die das Stäuben verhindern, suchte man diesem Übelstande abzuhelfen.

Die bisherige Verwendung von Öl und ölhaltigen Substanzen ist bei der Knappheit von Ölen aller Art nicht erwünscht. Ferner sind Zusätze vorgeschlagen von 10—15% Raseneisenstein, dessen Eisenoxyd gleichzeitig, wie in der Einleitung ausgeführt, die Umsetzung des Cyanamids in Harnstoff begünstigt. Ferner hat man Versuche gemacht mit Beimengung organischer Stoffe, wie Melasse, um die Entwicklung der Bodenbakterien günstig zu beeinflussen. Dann ist in letzter Zeit besonders vorgeschlagen, den Kalkstickstoff mit Kainit und Thomasmehl zu vermischen. Endlich wurde auch versucht, Kalkstickstoff mit Wasser und Bindemitteln zu versetzen und dem Erzeugnis eine körnige Beschaffenheit zu geben. — Diese letzteren Verfahren lieferten aber nur in kleinerem Umfange ausgeführt gute Ergebnisse, während im Großbetriebe ein Erzeugnis erzielt wurde, das sofort nach der Herstellung oder nach Lagerung in größeren Mengen Verluste an Stickstoff oder Umwandlung von Cyanamid in das unerwünschte Dicyandiamid zeigte.

Für die Auffindung derartiger Verfahren wird folgendes Preisausschreiben erlassen:

Ein Preis von 10000 ℳ wird ausgesetzt für ein Verfahren zur Vermeidung des Stäubens des Kalkstickstoffs, das die bisherigen an Wirksamkeit, Leichtigkeit der Anwendung und Billigkeit bei allgemeiner Verwendungsmöglichkeit im Fabrik- und landwirtschaftlichen Großbetrieb übertrifft. Für den fabrikmäßigen Großbetrieb soll das Verfahren so gestaltet sein, daß etwaige beizumengende Stoffe überall billig und in ausreichenden Mengen erhältlich sein müssen, daß bei der Durchführung keinerlei Verluste an Stickstoff oder unerwünschte chemische Veränderungen eintreten und daß das erhaltene Erzeugnis lagerfest ist, d. h. bei Lagerung in Säcken oder in Haufen nicht verhärtet und weder durch Stickstoffverlust noch durch chemische Veränderung eine Wertminderung erleidet. Auch muß sich die anzuwendende Apparatur für den Großbetrieb eignen.

Für den landwirtschaftlichen Betrieb soll das Verfahren eine einfache Lagerung und eine staubfreie Anwendung mit

Mitteln erlauben, die landwirtschaftlichen Betrieben zugänglich sind, ohne daß das Erzeugnis an Wert verliert.

Schriften, die ein derartiges Verfahren in der kurzen, bei Patentbeschreibungen des Kaiserlichen Patentamtes üblichen Form schildern, sind zur Erlangung des Preises an das Königliche Ministerium für Landwirtschaft, Domänen und Forsten, Berlin W 9, Leipziger Platz 10, ohne Angabe des Verfassers mit Kennwort einzureichen. Der Name des Verfassers ist in versiegeltem Briefumschlag beizufügen, der dasselbe Kennwort als Aufschrift trägt.

Die Arbeiten sind in Maschinenschrift oder in gut leserlicher Handschrift, einseitig druckfertig geschrieben, bis zum 1. August 1915 einzusenden.

Bei den Schriften, deren Vorschläge den Preisrichtern genauere Prüfung geboten erscheinen lassen, werden durch Öffnen der Briefumschläge die Namen der Einsender festgestellt; bei Schriften, deren Inhalt weiterer Prüfung nicht unterzogen wird, soll der Briefumschlag mit Namen, wenn die Arbeit nicht innerhalb sechs Monaten zurückgefordert wird, uneröffnet verbrannt werden.

Die Preisrichter können sodann von den Erfindern die praktische Vorführung ihrer Verfahren verlangen, wobei das neue Erzeugnis bezüglich der Herstellung und des Verhaltens beim Ausstreuen mit den alten verglichen wird. Geeignete Fabrikationsräume, Maschinen und Feldflächen werden den Erfindern für diesen Zweck zur Verfügung gestellt werden.

Vom Ergebnis dieser praktischen Vorführung hängt die endgültige Zuteilung eines Preises ab.

Das Verfahren geht mit der Erteilung des Preises in das Eigentum des Königlichen Ministeriums für Landwirtschaft, Domänen und Forsten über, dem das Recht zusteht, es als Patent beim Kaiserlichen Patentamt anzumelden und von diesem, wie auch im Auslande schützen zu lassen.

Der Erfinder hat keinen Anspruch auf Verkaufslizenzen und dergleichen, da das Verfahren zum freien Gebrauch zur Verfügung gestellt werden soll, jedoch erhält der Preisträger, dessen Verfahren Anwendung in der Großindustrie findet, einen Zusatzpreis von 10000 ℳ.

Preisrichter sind:

Geheimer Oberregierungsrat Dr. Ramm, Berlin,
Ökonomierat Vibrans, Calvörde,
Ökonomierat Dr. Albert, Münchenhof,
Regierungsrat Dr. Günther, Berlin,
Prof. Dr. Caro, Berlin.

Berlin, den 1. April 1915.

Der Minister für Landwirtschaft,
Domänen und Forsten
gez. Freiherr von Schorlemer.

Chemical Lib.
GENERAL LIBRARY
AUG 11 1915
UNIV. OF MICH.

Geschlossen am 4. Juni 1915.

1915. No. 9, 10 u. 11.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 91.

NEUNTES, ZEHNTES UND ELFTES HEFT.

LEIPZIG, 1915.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

☞ *Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24.—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande ℳ 1,50, nach dem Auslande ℳ 2,50.*

Inhalt.

Seite

Berthold Rassow und Hermann Gruber: Über p-Cyan- und p-Carboxylbittermandelölgrün 341

Erik Hägglund: Zur Frage der Bildung von Alkohol aus Holz . 358

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CX. R. Frh. von Walther und W. Zipper: Beiträge zur Kenntnis des Parachlor- und Parabrommetakresols. I. . . 364

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

136. Theodor Curtius: Hydrazide und Azide organischer Säuren. XXXI. Abhandlung. Hydrazide und Azide der Oxalsäure von Karl Hochschwender 415

W. Siegmund und W. Suida: Die Ölhärtung ohne Überdruck unter Verwendung von Nickel und seinen Verbindungen als Katalysatoren 442

Moritz Kohn: Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn R. von Walther „Über Gewinnung von Pikraten des Alkylpyridoniums und analoger Basen“ 466

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:

Geheimrat Prof. Dr. Ernst von Meyer, Dresden, Lessingstr. 6.

Für das Laboratorium unsrer Kartoffelstärke-, Sirup- und Dextrin-Fabrik suchen wir einen jungen Chemiker. Aussicht auf Lebensstellung vorhanden. Stärkefabrik der Deutschen Brüder Unität, Gloga u.

Über p-Cyan- und p-Carboxylbittermandelölgrün [1]);

von

Berthold Rassow und **Hermann Gruber.**

[Mitteilung aus der Technologischen Abteilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Leipzig.]

E. Noelting und P. Gerlinger [2]) haben die Ergebnisse der Arbeiten einer Reihe von Forschern und ihre eigenen dahin zusammengefaßt, daß der Eintritt von Substituenten in den nicht amidierten Kern des Bittermandelölgrüns die Nuance des Farbstoffes je nach der Stellung ganz verschieden beeinflußt. Tritt der Substituent in die Orthostellung zum Methankohlenstoff, so wird die Farbe nach Blau verschoben, tritt er in die Parastellung, so wird sie gelbstichig, und tritt er in Metastellung, so ist sie gegenüber der Grundsubstanz wenig verändert.

Wir bringen im folgenden den Beweis, daß diese Regel, die bei den Nitro-, Sulfo-, Methyl-, Methoxy-, Chlor- und Carboxyalkylderivaten gefunden wurde, auch bei den Cyanderivaten zutrifft. Das p-Cyanbittermandelölgrün ist erheblich gelbstichiger als die Muttersubstanz.

Das p-Cyanleukomalachitgrün, das wir als Zwischenprodukt gewannen, bot uns die Möglichkeit, die Reihe der Carboxylderivate des zugehörigen Farbstoffes zu vervollständigen und seine Eigenschaften kennen zu lernen. Es waren bis dahin nur die o- und m-Carbonsäure des Leukobittermandelölgrüns bekannt. Die o-Verbindung stellte O. Fischer aus Phtalsäurealdehyd und Dimethylanilin dar; versucht man sie zum Farbstoff zu oxydieren, so spaltet sie Kohlendioxyd ab und geht nach der Gleichung:

$$HC.[C_6H_4.CO_2H].[C_6H_4N(CH_3)_2.HCl].C_6H_4.N(CH_3)_2.HCl + O$$
$$= CO_2 + HCl + H_2O + C.(C_6H_5).[C_6H_4N(CH_3)_2]:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl$$

[1]) Vgl. die Inaug.-Diss. von H. Gruber, Leipzig 1905.

[2]) Ber. 39, 2041 (1906); vgl. die dort angezogene Literatur; ferner D.R.P. 25827.

in gewöhnliches Bittermandelölgrün über. Die m-Verbindung ist von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Baeyer & Co. in Elberfeld aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Benzoesäure gewonnen worden; die Stellung des Carboxyls wurde zunächst nur durch die bekannte Substitutionsregel erschlossen, daß die Carboxylgruppe nach meta orientiert; der strikte Beweis, daß die Regel auch in diesem Falle gültig ist, wurde aber bisher nicht geführt. Daß die Substitution nicht etwa nach der o-Stellung erfolgt, ergibt sich daraus, daß diese Leukocarbonsäure bei der Einwirkung von Sauerstoff kein Kohlendioxyd abspaltet, sondern sich glatt zum zugehörigen Farbstoff, dem „Chromgrün" der genannten Farbenfabriken oxydieren läßt:

$$HC(C_6H_4 . CO_2H)[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + O = HO . C(C_6H_4 . CO_2H)[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 .$$

Da nun dieser Farbstoff erheblich blaustichiger ist als die von uns durch Oxydation der p-Leukoverbindung gewonnene p-Carbonsäure und auch weitere erhebliche Unterschiede zeigt, so ist damit bewiesen, daß das „Chromgrün" wirklich die m-Verbindung darstellt.

Die p-Carbonsäure des Malachitgrüns ist auch insofern nicht ohne Interesse, als es gelang, neben dem sauren und dem neutralen Sulfat des Farbstoffes, die beide intensiv grün sind, das farblose Carbinol:

$$HO . C(C_6H_4CO_2H)[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$$

und das hellbräunliche, in Lösung gelbe Kaliumsalz:

$$HO . C(C_6H_4 . CO_2K)[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$$

herzustellen. Das Carbinol spaltet weder beim Aufbewahren noch beim Erhitzen für sich oder in wäßriger Lösung Wasser ab; die Bildung des Farbstoffes findet aber sofort statt, wenn man der wäßrigen Lösung etwas Säure zusetzt. Es zeigt sich also ein deutlicher Unterschied zwischen den Carbonsäuren und den Sulfonsäuren der Triphenylmethancarbinole. Während die letzteren von selber Wasser abspalten und in die eigentlichen Farbstoffe übergehen, tritt solche innere Anhydridbildung bei den Carbonsäuren nicht ein.

Die p-Carbonsäure färbt nicht nur tierische Faser (Wolle), sondern auch chromgebeizte Baumwolle intensiv grün, gerade

wie die m-Verbindung. Da nun aber die Säure selbst und ihr Alkalisalz farblos oder bräulich sind, muß somit das Chromhydroxyd auf der Baumwolle als Säure fungieren. Vergleichsfärbungen zeigten uns, daß das p-Carboxymalachitgrün nicht nur gelber, sondern auch erheblich farbstärker als die m-Verbindung ist; die Färbekraft des unsubstituierten Malachitgrüns erreicht es aber nicht.

p-Cyanbenzaldehyd wurde zuerst von P. Reinglass[1]) aus p-Cyanbenzylchlorid und p-Cyanbenzalchlorid und dann von A. Hantzsch[2]) aus p-Nitrobenzaldehyd dargestellt. Beide Methoden sind nicht sehr ergiebig. Es gelang uns, p-Amidobenzaldehyd in ziemlich glatter Weise in die Cyanverbindung überzuführen und diese Verbindung somit leicht zugänglich zu machen.

Experimentelles.

I. p-Cyanbenzaldehyd aus p-Aminobenzaldehyd.

Wir wandten zwei verschiedene Methoden der Diazotierung an.

a) 50 g p-Amidobenzaldehyd werden, nachdem sie fein zerrieben und durch ein Haarsieb von Beimengungen getrennt worden sind, in einem 2 Liter-Kolben mit 200 g konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,19) überschüttet. Es entsteht eine schwarze Suspension, die man gut und oft umrühren muß, da sich sonst der p-Amidobenzaldehyd zu Klumpen zusammenballt und teilweise unangegriffen bleibt. Diese Suspension läßt man ungefähr 4 Stunden lang stehen. Dann werden ca. 600 g Wasser zugegossen. Die Flüssigkeit bleibt schwarz und undurchsichtig. Wir konnten unter diesen Umständen die Abscheidung des roten Hydrochlorats nicht beobachten. Nun wird die Lösung in Eiswasser eingestellt und Natriumnitrit in Pulverform in Portionen von 1—2 g zugegeben. Die Lösung nimmt dann allmählich eine gelbbraune Färbung an und Verunreinigungen scheiden sich ab. Man tut gut, immer mit dem Natriumnitrit zugleich kleine Eisstücken zuzugeben. Über die Menge des angewandten Natriumnitrits lassen sich keine

---

[1]) Ber. 24, 2423. [2]) Z. phys. Chem. 13, 522.

genauen Angaben machen. Die Diazotierung ging einmal schneller, einmal langsamer vor sich. Auch v. Walther und Rätze[1]) haben bei der Diazotierung von p-Amidobenzaldehyd keine Angaben über die Mengen des anzuwendenden Natriumnitrits geben können.

b) Die gleiche Menge p-Amidobenzaldehyd wurde mit 200 ccm konzentrierter Salzsäure erwärmt. Die Lösung wurde dunkelrot und fast klar. Bald erfolgte — zumal beim Erkalten und nach Zusatz von 600 ccm Wasser — die Abscheidung des roten Hydrochlorats. Im schräg gestellten Erlenmeyerkolben scheidet sich letzteres hauptsächlich an der tiefsten Stelle ab. Die Flüssigkeit wurde auf -2^0 gebracht und der Kolben in eine Kältemischung eingestellt. Hierauf wurden 2—3 g große Stücken Natriumnitrit gleichzeitig mit Eisstücken zugegeben, so daß das sich ausscheidende Hydrochlorat an der tiefsten Stelle des Kolbens mit der frei werdenden salpetrigen Säuren in unmittelbare Berührung kam. Hierbei geht die Diazotierung schnell vor sich. Es empfiehlt sich, außer den Stücken noch einigemale Natriumnitrit in Pulverform zuzugeben und gut umzurühren.

Die erstere Diazotierungsmethode erforderte längere Zeit, gab aber dafür bessere Ausbeute als die zweite.

Nachdem man entweder nach a) oder b) das Chlorid des p-Diazobenzaldehyds hergestellt hat, befreit man die Lösung von Verunreinigungen und Zersetzungsprodukten, indem man sie durch ein gehärtetes Faltenfilter gießt. Zu der klaren Lösung gibt man so lange Harnstoff in kleinen Portionen hinzu, bis beim Schütteln oder starken Umrühren keine rotbraunen Dämpfe mehr erscheinen. Nun filtriert man abermals, gibt das Filtrat in einen 5 Liter-Kolben und stellt diesen in eine Kältemischung ein.

Inzwischen löst man 119 g Kupfersulfat in 625 g Wasser und trägt unter einem Abzuge in die siedende Lösung unter stetem Umschütteln allmählich 131 g fein gepulvertes Cyankalium ein. Man hält noch ungefähr 15 Minuten lang auf Siedetemperatur, bis die Lösung klar bleibt und nicht mehr schäumt. Dann läßt man erkalten und stellt das Gefäß in

---

[1]) Dies. Journ. [2] 56, 102 und 65, 259.

Kältemischung, damit die Lösung eine Temperatur von mindestens -2^0 bis -5^0 erreicht. Bei noch tieferer Temperatur scheidet sich Kaliumkupfercyanür aus, was man vermeiden muß.

In die gleichfalls auf -2^0 gebrachte Lösung von salzsaurem p-Diazobenzaldehyd wird nun die Lösung von Kupfercyanür aus einem Tropftrichter, in welchen man von Zeit zu Zeit Eisstückchen einwirft, innerhalb 2—$2^1/_2$ Stunden unter steter Kühlung des Mischgefäßes durch Kältemischung zufließen lassen. Man muß hierbei unter einem sehr gut funktionierenden Abzug arbeiten. Das Umrühren nimmt man am besten mittels einer Turbine oder besser mittels eines Heißluftmotors vor. Von Zeit zu Zeit muß man jedoch den Zufluß unterbrechen und den Kolben umschwenken, da die Schaumbildung eine sehr starke ist und man durch Überschäumen leicht Verluste erleidet. Der p-Cyanbenzaldehyd scheidet sich in hellbraunen Flocken ab.

Ist alles Kupfercyanür zugegeben und der zähe Schaum durch Rühren und Schütteln beseitigt, so läßt man das Gemisch zum besseren Absetzen noch 12 Stunden lang in Eis verpackt stehen.

Nun wird alkoholfreier Äther in den Kolben gegeben und so lange mittels der Turbine gerührt, bis sich der Äther über der trüben, zunächst mit voluminösem Schaum durchsetzten Flüssigkeit abscheidet. Hierbei braucht man nicht zu kühlen, da nach vollkommener Abscheidung des Aldehyds keine Verharzung mehr eintritt. Es empfiehlt sich, die ätherische Lösung zunächst durch einfaches Abgießen von der wäßrigen zu trennen. Man gibt mehrmals neuen Äther nach, dessen bessere Abscheidung man durch Zugabe von Kochsalz unterstützt. Sollte der voluminöse, blasige Schlamm zu langsam zusammenfallen, so kann man etwas konzentrierte Salzsäure zusetzen.

Zuletzt hebert man mittels Saughebers die unter der Äther- und Schlammabscheidung befindliche Flüssigkeit so weit wie möglich ab und schüttelt sie für sich wiederholt mit Äther aus. Die Ätherlösungen vereinigt man. Das zurückbleibende Gemisch — aus Ätherlösung, Schlamm und wäßriger Salzlösung bestehend — wird durch eine von Löbensche Druckfilterpresse von festen Bestandteilen befreit; im Filtrat

tritt dann die Scheidung der ätherischen von der wäßrigen Lösung ein.

Die ätherische Lösung reagiert schwach sauer; sie wird mit etwas doppeltkohlensaurem Natron versetzt und dann über Chlorcalcium oder wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Da die Äthermenge bei Verarbeitung von 100 g p-Amidobenzaldehyd ca. 1000 g beträgt, muß mehrmals vom Trockenmittel abgegossen und neues Chlorcalcium unter starkem und anhaltendem Schütteln zugegeben werden. Die ätherische Lösung muß absolut trocken werden. Da p-Cyanbenzaldehyd mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wirkt die Anwesenheit von Wasser bei der Fraktionierung sehr störend.

Die ätherische Lösung wird auf dem Wasserbade durch Abdestillieren vom Äther ziemlich befreit. Es bleibt ein zähflüssiges rotes Öl zurück. Beim Erkalten erstarrt letzteres zu einem von zähem, rotem Öle durchtränkten Krystallbrei. Die Krystalle zeigen die für p-Cyanbenzaldehyd charakteristische Form flacher Nadeln. Aus diesem Gemisch konnten wir den p-Cyanbenzaldehyd durch Umkrystallisieren nicht rein gewinnen. Bei dem Versuche, das Gemisch durch Destillation mit Wasserdampf zu trennen, ging das Rohprodukt nur langsam über, da das Öl sehr zäh war und bei längerem Kochen Oxydation oder Verseifung eintrat. Auskochen des Gemisches mit Wasser ergab gleichfalls ein ungünstiges Resultat. Die Ausscheidungen aus der ersten Auskochung zeigten einen unscharfen Schmelzpunkt bei 99°—101°. Auch hierbei wird also p-Cyanbenzoesäure durch Oxydation gebildet. Die Ausscheidungen aus den folgenden Auskochungen hatten Schmelzpunkte bis zu 235°.

Wir trockneten daher das Rohprodukt durch Erhitzen auf dem Wasserbade und destillierten es im Vakuum aus einem Metallbade. Bei 12 mm Druck destilliert bei einer Temperatur von 80°—95° ein Gemisch von Benzaldehyd und etwas p-Cyanbenzaldehyd; vielleicht sind noch andere stickstoffhaltige Produkte beigemengt.[1])

Bei 133° und 12 mm Druck geht ein farbloses Öl über, das schon im Rohr des Fraktionskolbens krystallinisch erstarrt. Hat man kleine Mengen zu fraktionieren, so genügt

[1]) Vgl. P. Reinglass, a. a. O.

ein Fraktionskolben mit weitem, möglichst tief angesetztem Ablaufrohr. Hat man mehr als 50 g Öl zu fraktionieren, so müssen Anschützkolben mit weitem Ansatzrohr verwendet werden. Das überdestillierende Produkt ist reiner p-Cyanbenzaldehyd. Er krystallisiert aus heißem Wasser in reinweißen, großen flachen Nadeln und schmilzt bei 92°. Im Destillationskolben hinterbleibt eine zähe, schwarzbraune Masse, die beim Erkalten glasig erstarrt.

I. 0,1700 g gaben 0,4590 g Cl_2 und 0,0620 g H_2O.
II. 0,1960 g gaben 0,5253 g Cl_2 und 0,0705 g H_2O.
III. 0,2040 g gaben 19,9 ccm N bei 22° und 754 mm.

	Berechnet für C_8H_5ON:	Gefunden: I.	II.	III.
C	73,28	73,65	73,09	— %
H	3,82	4,05	4,00	— „
N	10,69	—	—	10,96 „ .

Der von uns beobachtete Schmelzpunkt stimmt mit der Angabe von A. Hantzsch[1]) überein; daß P. Reinglass den Schmelzpunkt um 4°—6° höher angibt, ist wohl darauf zurückzuführen, daß der p-Cyanbenzaldehyd sich leicht, schon beim Kochen mit Wasser zum Zwecke des Umkrystallisierens, zu p-Cyanbenzoesäure oxydiert.

Die Ausbeute an p-Cyanbenzaldehyd belief sich auf 45% der Theorie.

II. 4^1-4^2-Di-(dimethylamino)-triphenylmethan-4^3-nitril.

Das p-Cyanleukomalachitgrün stellten wir zuerst mit Hilfe von Chlorzink aus p-Cyanbenzaldehyd und Dimethylanilin dar. Man muß aber ziemlich lange erhitzen und die Ausbeute an reinem Produkt beträgt doch nur ca. 60% der Theorie. Wir verwandten daher lieber Phosphoroxychlorid[1]) als Kondensationsmittel.

4 g p-Cyanbenzaldehyd, 10 g Dimethylanilin, 4 g 93prozent. Alkohol werden in einem Kolben von ca. 200 ccm (mit möglichst weitem Halse) auf dem Wasserbade erwärmt. Der Kolben ist durch einen doppelt durchbohrten Kork mit Rückflußkühler und Tropftrichter verschlossen. Aus dem Trichter läßt man

[1]) A. a. O. [2]) Wien. Mon. 9, 48.

tropfenweise nach und nach 7 g Phosphoroxychlorid zufließen, wobei unter Aufbrausen sich dichte, weiße Dämpfe entwickeln und die gelbe Färbung der Masse allmählich in eine schwachgrüne übergeht. Ist alles Phosphoroxychlorid zugesetzt, so erwärmt man noch so lange auf dem Wasserbade, bis sich in der Masse keine Blasen mehr zeigen.

Man löst nunmehr den Kolbeninhalt in heißem Wasser, filtriert von Verunreinigungen ab, läßt erkalten und versetzt mit Natronlauge im Überschuß. Es scheidet sich ein gelbes Öl ab, das beim Stehen in der Kälte krystallinisch erstarrt. Es ist hierbei von Vorteil, die Natronlauge langsam in kleinen Quantitäten und unter starkem Rühren zuzugeben, da sich sonst das abgeschiedene Öl zu einer zähen Masse zusammenballt, die viel Flüssigkeit einschließt und erst nach 4—5 tägigem Stehen in die krystallinische Modifikation übergeht.

Die gelben Krystalle wurden aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute war fast die theoretische. Das Nitril schmilzt unter Grünfärbung bei 158°—160°, ist in Wasser unlöslich, löst sich leicht in heißem Alkohol sowie in Äther. Mit Säuren geht es unter Gelbfärbung in Lösung.

I. 0,2070 g gaben 0,6130 g CO_2 und 0,1270 g H_2O.
II. 0,1750 g gaben 0,5205 g CO_2 und 0,1080 g H_2O.
III. 0,2325 g gaben 25 ccm N bei 22° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{24}H_{25}N_3$:	Gefunden: I.	II.	III.
C	81,13	80,77	81,12	— %
H	7,04	6,82	7,20	— „
N	11,83	—	—	12,04 „ .

III. Oxydation der Leukobase zum Carbinol.

Wir verwandten zunächst Bleisuperoxyd als Oxydationsmittel, kamen aber, trotz mehrfacher Variierung der Mengenverhältnisse, zu keiner günstigen Ausbeute an Carbinol. Wir benutzten daher mit besserem Erfolge frisch bereitetes[1]) Mangansuperoxydhydrat, $MnO(OH)_2$, als Oxydationsmittel.

Zur Oxydation wurde die Leukobase in Wasser suspendiert, die zur Salzbildung und Zersetzung des Oxydationsmittels nötige Menge 25 prozent. Schwefelsäure (3 Mol.) hinzu-

[1]) Ber. 19, 744.

gegeben und dann zu der klaren, schwachgelben Lösung frisch gefälltes, in Wasser suspendiertes Manganoxyddihydroxyd hinzugegeben. Das Oxydationsmittel wurde im Überschuß in kleinen Portionen zugefügt. Schon in der Kälte fand hierbei eine geringe Entwicklung von Formaldehyd statt, hervorgerufen durch Zersetzung der Farbbase. Beim Erwärmen wird die Aldehydentwicklung stärker. Ohne Erhöhung der Temperatur entzieht sich aber, selbst bei lang andauernder Behandlung, ein Teil der Leukobase der Einwirkung des Oxydationsmittels. Wenn man auf 40°—60° erhitzt, wird zwar ein Teil der Base weiter oxydiert, es ist aber besser, die Oxydation etwas zu weit gehen zu lassen, als unangegriffene Leukobase mit auszusalzen, da ein Gemenge beider Basen nur äußerst schwer zu trennen ist.

Nach Beendigung der Oxydation verarbeiteten wir zuerst die Lösung in der üblichen Weise, d. h. wir schieden das Farbsalz durch Aussalzen ab. Da aber der Farbstoff so in zähen klebrigen Flocken und noch dazu in schlechter Ausbeute erhalten wird, so verfuhren wir später folgendermaßen:

Nach der Oxydation trennten wir die Lösung von nicht verbrauchtem Mangansuperoxydhydrat durch Filtrieren und schieden durch Kali das Carbinol des Farbstoffs zusammen mit Manganhydroxyden ab. Der braune Niederschlag wird gut ausgewaschen und im Exsiccator vollständig getrocknet, dann zerrieben und im Soxhletapparat mit Benzol extrahiert. Aus dieser Lösung fällt man das Carbinol mit leicht siedendem Petroläther. Der voluminöse Niederschlag gab getrocknet ein hellbraunes Pulver, das durch wiederholtes Lösen in Benzol und Ausfällen mit Petroläther gereinigt wurde. Krystallinisch schied sich die Base nur schwer ab. Lösten wir das Carbinol in hochsiedendem Petroläther und konzentrierten die Lösung bis zur eben beginnenden Trübung, so schieden sich nach mehrwöchentlichem Stehen in der Kälte warzenförmige Krystallaggregate ab, die zunächst farblos waren, sich aber allmählich bräunten. Die gleichen Krystallaggregate erhielten wir auch beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung im Exsiccator, doch wurde hierbei stets auch die amorphe Modifikation mit ausgeschieden. Läßt man die ätherische Lösung an der Luft verdunsten, so färben sich die Abscheidungen leicht grünlich, wahrscheinlich infolge Bildung von Farbstoffcarbonat.

Das Carbinol schmolz unter Dunkelfärbung bei 132°.

Auf 5 Gewichtsteile Leukobase wurden zur Salzbildung verwendet 2,75 g H_2SO_4 (100 prozent.), zur Umsetzung von 1,48 g Manganoxyddihydroxyd 1,38 g H_2SO_4 (100 prozent.), also im ganzen 4,13 Gewichtsteile 100 prozent. Schwefelsäure, die durch Verdünnen mit der dreifachen Menge Wasser in 25 prozent. übergeführt wurde. Zur Oxydation erforderlich waren 1,48 Gewichtsteile Manganoxyddihydroxyd; diese wurden hergestellt aus 9 Teilen Kaliumpermanganat, 1,63 Teilen krystallisiertem Mangansulfat und 0,47 Teilen Kaliumhydroxyd.

Es empfiehlt sich aber, die doppelte Menge des Oxydationsmittels zuzugeben; auch tut man gut, die oxydierte Lösung nach dem Erhitzen noch ca. 2 Stunden lang stehen zu lassen.

I. 0,4268 g gaben 1,2140 g CO_2 und 0,2563 g H_2O.
II. 0,2030 g gaben 0,5788 g CO_2 und 0,1187 g H_2O.
III. 0,1510 g gaben 14,5 ccm N bei 20° und 748 mm.
IV. 0,0914 g gaben 10,2 ccm N bei 20° und 754 mm.

	Berechnet für $C_{24}H_{25}N_3O$:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.	
C	77,63	77,55	77,76	—	—	%
H	6,74	6,67	6,50	—	—	„
N	11,32	—	—	10,81	11,42	„ .

Das Carbinol ist in Wasser unlöslich, löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, schwerer in hochsiedendem Petroläther.

Salze.

Je nach den Umständen erhält man aus dem Carbinol farblose Salze mit zwei Äquivalent Säure oder Farbsalze, die nur ein Äquivalent Säure enthalten, und unter Abspaltung von Wasser und Umlagerung entstanden sind. Die ersteren bilden sich nur bei Ausschluß von Wasser und gehen an der Luft mit großer Leichtigkeit in die letzteren über.[1])

Das Dichlorhydrat des Carbinols,

$$HO.C(C_6H_4.CN)[C_6H_4.N(CH_3)_2HCl]_2$$

gewinnt man folgendermaßen:

Man löst absolut trockenes Carbinol in wasserfreiem Äther. In die Lösung leitet man Chlorwasserstoff ein, der durch Durch-

[1]) Vgl. A. Hantzsch, Ber. 33, 283.

leiten durch konzentrierte Schwefelsäure sorgfältig getrocknet worden ist. Es scheidet sich aus der Lösung ein weißer Niederschlag flockig ab. Man läßt ihn absitzen und dekantiert so lange mit trockenem Äther, bis der abgegossene Äther keine saure Reaktion mehr zeigt. Da man das Salz nur schwer unzersetzt auf das Filter bekommen kann, so spült man es, indem man es immer mit trockenem Äther bedeckt hält, in ein Krystallisiergefäß, stellt es in einem Exsiccator über Schwefelsäure und Natronkalk und evakuiert. Wenn aller Äther verdampft ist, bleibt ein trockenes, weißgraues, amorphes Pulver zurück, von dem man für die Analyse einen Teil so rasch wie möglich in ein vorher tariertes, verschließbares Wägeglas bringt.

0,2600 g gaben 0,1676 g AgCl.
0,3030 g gaben 0,1945 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{27}N_3OCl_2$:		Gefunden:	
Cl	15,99	15,95	15,87 %.

Das Chlorid der Farbbase,

$$C(C_6H_4.CN)[C_6H_4.N(CH_3)_2]:C_6H_4:N(CH_3)_2Cl,$$

entsteht aus dem Carbinolsalz, wenn man es an der Luft in hochprozentigem Alkohol löst, und dann mit Äther fällt. Bei mehrfacher Wiederholung dieser Operation erhält man es als bronzefarbene Masse, die sich zuerst klebrig abscheidet, nach dem Trocknen im Exsiccator aber spröde und pulverisierbar wird. Es löst sich sehr leicht in Wasser und ziemlich leicht in Alkohol mit intensiv grüner Farbe.

0,2220 g gaben 0,0825 g AgCl.
0,2040 g gaben 0,0722 g AgCl.

Berechnet für $C_{24}H_{24}N_3Cl$:		Gefunden:	
Cl	9,11	9,27	8,84 %.

Das Pikrat des Carbinols bildet sich zunächst analog dem Dichlorhydrat als weißgrünes, unbeständiges Salz. Es fiel beim Eingießen von alkoholischer Pikrinsäurelösung in alkoholische Lösung des Carbinols. Es ließ sich aber nicht isolieren, sondern setzte sich fast augenblicklich in das Farbsalz um. Beim Erhitzen ging das Farbsalz in dem Alkohol wieder in Lösung und schied sich beim Erkalten in kleinen blätterartigen Krystallen ab. Die Krystalle wurden abfiltriert und mehrmals

aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Wir erhielten ein bronzefarbenes krystallinisches Pulver, das sich beim Stehen an der Luft dunkelgrün färbte. Der Schmelzpunkt wurde bei 188°—190° gefunden. Das Pikrat ist nur schwer in Wasser und kaltem Alkohol löslich.

0,2083 g gaben 26,0 ccm N bei 14° und 748 mm.
0,2624 g gaben 32,1 ccm N bei 14° und 748 mm.

Berechnet für $C_{24}H_{24}N_3OC_6H_2(NO_2)_3$:		Gefunden:	
N	14,43	14,46	14,50 %.

Oxalate. Wird wasserfreie Oxalsäure, in trockenem Äther gelöst, zu einer wasserfreien Lösung des Carbinols hinzugegeben, so scheidet sich zuerst ein weißgrünes Salz aus, das sehr schnell in das Farbsalz übergeht. Das Farbsalz konnten wir nur einmal durch langsame Konzentration der alkoholischen Lösung in einer kleinen Quantität krystallinisch erhalten, sonst erhielten wir es stets als eine zähe, bronzefarbene Masse, die beim Erhitzen auf dem Wasserbade Gasblasen abgab, ohne fest zu werden. Im Schmelzröhrchen zersetzten sich die Krystalle schon zeitig; der Rückstand schmolz bei 172°.

IV. $4^1 4^2$-Di(dimethylamino)triphenylmethan-4^3-carbonsäure; Leukomalachitgrün-p-carbonsäure.

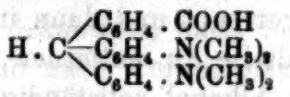
5 g p-Cyan-Leukobase wurden in 100 g Alkohol warm gelöst und mit einer Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd in 100 g Alkohol am Rückflußkühler erhitzt bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte. Man kann die Beendigung der Reaktion auch feststellen, indem man einige Kubikzentimeter der Flüssigkeit stark abkühlt. Ist noch Nitril vorhanden, so scheidet es sich aus, während bei vollkommener Verseifung das entstandene Kaliumsalz in Alkohol gelöst bleibt. Die Verseifung von 5 g Leukobase nahm 6—8 Stunden in Anspruch.

War alles verseift, so vertrieb man zunächst etwa $^2/_3$ des Alkohols aus der Lösung und fügte dann Wasser zu. Zunächst trübt sich die Lösung, bei genügendem Wasserzusatz wird sie jedoch wieder klar. Der Rest des Alkohols wurde nun auch durch Erhitzen vertrieben. Ist nicht genügend Wasser zugesetzt, so setzt sich das Kaliumsalz als dunkelbraune schwere Flüssigkeit am Boden des Destillierkolbens ab.

Die klare wäßrige Lösung des Kaliumsalzes der Carbonsäure wurde mit Schwefelsäure bis zur ganz schwachsauren Reaktion versetzt. Hierbei scheidet sich die freie Säure in weißgrünen Flocken ab. Man muß darauf achten, daß diese Flocken sich möglichst klein und rasch absetzen, da das Filtrieren sonst sehr erschwert wird. Bei Zugabe von zu viel Säure löst sich der Niederschlag zu einer gelbgrünen Lösung auf.

Gewinnt man die freie Säure aus schwachsaurer Lösung, so bekommt man sie nicht klebrig, aber es bleiben beträchtliche Mengen in Lösung, die man durch Einengen der Mutterlauge und erneutes Fällen aus alkalischer Lösung gewinnen kann. Der gut getrocknete Niederschlag wird aus absolutem Alkohol umkrystallisiert; so erhält man ein Produkt, das aus kleinen reinweißen Nadeln vom Schmp. 252° besteht. Bei 240° bräunen sich die Krystalle. Die alkoholischen Mutterlaugen scheiden nach dem Konzentrieren noch eine relativ beträchtliche Menge Säure ab. Die Ausbeute kommt der Theorie ziemlich nahe.

Die Analyse bestätigte die Formel



und ergab folgende Werte:

I. 0,1964 g gaben 0,5540 g CO_2 und 0,1273 g H_2O.
II. 0,2100 g gaben 14,6 ccm N bei 16° und 744 mm.

	Berechnet für $C_{24}H_{26}N_2O_2$:	Gefunden: I.	II.
C	77,01	76,93	— %
H	6,95	7,20	— „
N	7,49	—	7,46 „.

Kaliumsalz, $C_{23}H_{25}N_2COOK$. Verseift man die cyanierte Leukobase durch Kochen mit Kalilauge in alkoholischer Lösung vollständig, so bekommt man nach dem Vertreiben des Alkohols bei genügendem Wasserzusatz das Kaliumsalz der Carbonsäure in klarer wäßriger Lösung. Konzentriert man diese Lösung, bis eine Trübung entsteht, so fällt beim Erkalten das Salz in voluminöser Form aus. Filtriert man diesen Niederschlag ab, so entsteht auf dem Filter ein schleimiger Überzug, der für Flüssigkeit nur äußerst schwer durchlässig ist. Man reinigt das Salz durch mehrfaches Umlösen aus heißem Wasser.

0,2020 g gaben 0,04326 g K_2SN_4.

Berechnet für $C_{24}H_{25}O_2N_2K$:		Gefunden:
K	9,47	9,60 % .

Andere Salze der Säure konnten nicht in fester Form gewonnen werden.

V. Malachitgrün-p-carbonsäure.

Zur Oxydation wurde die Leukosäure in Wasser suspendiert und mit der zur Salzbildung und Zersetzung des Oxydationsmittels nötigen Menge 25prozent. Schwefelsäure versetzt. Hierauf wurde frisch bereitetes Manganoxyddihydroxyd in Wasser suspendiert und nach und nach im Überschuß (bis zur doppelten Menge der Theorie) zugegeben. Das Gemisch wurde dann allmählich auf 50° erhitzt, dann wurde die tiefgrüne Lösung während 2 Stunden erkalten lassen. Vom Überschuß des Oxydationsmittels wurde abfiltriert und das Farbsalz mit Glaubersalz abgeschieden.

Das, übrigens nur unvollständig ausfallende Sulfat wurde von der Flüssigkeit getrennt und dann in Alkohol gelöst. Um anorganische Bestandteile zu entfernen, wurde zunächst auf dem Wasserbade der Alkohol vollständig vertrieben. Es blieb eine bronzefarbene Kruste zurück. Diese wurde sodann in der gerade zur Lösung nötigen Menge heißen absoluten Alkohols gelöst, filtriert und in dem Filtrate mit wasserfreiem Äther wieder niedergeschlagen. Das Sulfat fiel zunächst in feinen dunklen Flocken und setzte sich dann am Boden ab. Beim Abfiltrieren hing es sich jedoch, sobald sich der Äther verflüchtigte, fest an das Filter an und bekam ein bronzefarbenes Aussehen. Wir hielten das Sulfat daher stets auf dem Filter mit Äther bedeckt, wuschen mehrmals mit Äther nach, spülten das Salz sodann mit trockenem Äther in eine Krystallisierschale, aus der wir den Äther im evakuierten Exsiccator verdampften. Der trockene Rückstand ließ sich leicht von den Gefäßwandungen abstoßen. Die Analyse zeigte, daß das saure Sulfat vorlag von der folgenden Konstitution:

$$C(C_6H_4.CO_2H).[C_6H_4.N(CH_3)_2]:C_6H_4:N(CH_3)_2.OSO_3H.$$

I. 0,1934 g gaben 0,4360 g CO_2 und 0,0963 g H_2O.
II. 0,1622 g gaben 8,4 ccm N bei 18° und 760 mm.
III. 0,2239 g gaben nach Carius 0,1044 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{24}H_{26}O_6N_2S$:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	61,28	61,53	—	—	%
H	5,54	5,53	—	—	„
N	5,96	—	5,98	—	„
S	6,79	—	—	6,40	„ .

Das saure Sulfat ist in Wasser und kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich. Im Schmelzröhrchen zersetzte es sich zeitig unter Braunfärbung.

Versetzt man die wäßrige Lösung des sauren Sulfates mit Kalilauge bis zur Neutralisation, so scheidet sich ein dunkler, schwer erkennbarer Niederschlag ab. Filtriert man ihn und wäscht gut mit Wasser nach, so bleibt auf der Saugplatte eine schwärzlichgrüne Masse. Man preßt ab und trocknet sodann im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure. Nach dem Trocknen läßt sich die Masse zu einem graugrünen Pulver zerstoßen. Dieses löst man in der gerade ausreichenden Menge absoluten Alkohols und filtriert ab. Mit wasserfreiem Äther fällt ein dunkler, feinflockiger Niederschlag. Derselbe wurde mehrmals mit Äther dekantiert, dann mittels Äthers in eine Glasschale gespült und nach Verdampfen des Äthers im evakuierten Exsiccator getrocknet. Es bildete sich eine dunkle bronzefarbene Schicht, deren Analyse ergab, daß die Verbindung das neutrale Sulfat der Malachitgrün-p-carbonsäure war:

$$[C(C_6H_4.CO_2H).C_6H_4N(CH_3)_2:C_6H_4:N(CH_3)_2]_2SO_4.$$

Von dem sauren Sulfat unterschied sich das neutrale durch sein dunkleres Aussehen; auch war es schwerer in Wasser löslich.

I. 0,2395 g gaben 0,6038 g CO_2 und 0,1330 g H_2O.
II. 0,2372 g gaben 14,4 ccm N bei 22° und 756 mm.
III. 0,1240 g gaben 0,0360 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{24}H_{25}O_2N_2)_2SO_4$:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	68,40	68,47	—	—	%
H	5,94	6,17	—	—	„
N	6,65	—	6,84	—	„
S	3,80	—	—	3,98	„ .

Die Bildung des echten Ammoniumhydroxyds des Farbstoffs, $C(C_6H_4.CO_2H).[C_6H_4.N(CH_3)_2]:C_6H_4:N(CH_3)_2.OH$,

oder des zugehörigen inneren Salzes konnte nicht beobachtet werden. Beide Substanzen müßten farbig sein; beim Behandeln mit Alkali erhält man aber aus den Lösungen der Sulfate immer nur farblose Carbinolderivate.

Malachitgrün-p-carbonsäureleukohydrat,
$HO.C(C_6H_4.CO_2H)[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$.

Versetzt man die Lösung des sauren Sulfats mit Kalilauge, so entsteht zunächst das weniger lösliche neutrale Sulfat, dann das Carbinol, aus diesem jedoch wieder das wasserlösliche Kaliumsalz der Carbonsäure. Filtriert man sofort den auf Zusatz von Kalilauge entstehenden Niederschlag ab, so erhält man neben relativ größeren Mengen neutralen Sulfats auch die ausgeschiedene Carbinolcarbonsäure auf das Filter. Während nun das neutrale Sulfat aus der alkoholischen Lösung des Gemisches durch Äther abgeschieden wird, bleibt die Carbinolcarbonsäure in Lösung. Das Lösungsmittel wurde verdampft; das Carbinol schied sich dann krystallinisch ab, wenn auch zunächst durch Spuren von Sulfat verunreinigt. Es wurde mehrmals in wasserfreiem Äther aufgenommen. Die reine Carbinolcarbonsäure krystallisierte in fast farblosen, kurzen Nadeln, die beim Stehen an der Luft sich leicht grün färben, wahrscheinlich durch Bildung von Farbstoffcarbonat. Im Schmelzröhrchen bräunen sich die Krystalle bei 230°, bei 268° war alles geschmolzen. Die Carbinolcarbonsäure ist in Äther und Alkohol leicht löslich. Im Wasser löste sie sich nicht, säuert man jedoch das Wasser schwach an, so entsteht, zumal beim Erwärmen, sofort eine tiefgrüne Färbung.

I. 0,1550 g gaben 0,4218 g CO_2 und 0,0964 g H_2O.
II. 0,1204 g gaben 0,3275 g CO_2 und 0,0732 g H_2O.
III. 0,1562 g gaben 10,3 ccm N bei 22° und 780 mm.

	Berechnet für $C_{24}H_{26}O_3N_2$:	Gefunden: I.	II.	III.	
C	73,84	74,22	74,18	—	%
H	6,67	6,90	6,76	—	„
N	7,18	—	—	7,35	„ .

Das Kaliumsalz der Carbinolcarbonsäure erhielten wir, indem wir die Lösung des Sulfats mit Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion versetzten und dann die Lösung kon-

zentrierten. Dabei scheidet es sich als weißgelbe, beim Schütteln opaleszierende Masse aus. Es muß zur Reinigung mehrfach aus Wasser umgelöst werden.

0,1203 g gaben 0,0252 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{24}H_{24}O_8N_2K$:		Gefunden:
K	9,11	9,39 % .

IV. Färberisches Verhalten der Farbstoffe.

Das Nitril des Malachitgrüns wurde auf Wolle ausgefärbt in einem schwach sauren Bade mit 15% unterschwefligsaurem Natron, 5% Alaun und 3% Schwefelsäure. Dabei zieht es schnell und mit gelbstichig grüner Farbe auf; in gleicher Weise fixiert es sich auf tannierter Baumwolle.

Die Malachitgrün-p-carbonsäure ließ sich auf Wolle aus kochendem Bade in Gegenwart von Schwefelsäure und auf chromierter Baumwolle in essigsaurem Bade fixieren. Die Vergleichsfärbungen mit bekannten Farbstoffen, die auf Wolle ausgeführt wurden, hatten folgendes Resultat:

	a	b	c	d
Farbstoff . . .	Bittermandelölgrün	Nitril	p-Carbonsäure	m-Carbonsäure
Färbung . . .	dunkelgrün	gelbstichig	gelbstichig	blaustichig
Intensität . .	groß	schwächer als a	schwächer als a	schwächer als b und c

Ungebeizte Baumwolle wurde von der p-Carbonsäure nicht angefärbt.

Zur Frage der Bildung von Alkohol aus Holz;

von

Erik Hägglund.

Über die Verzuckerung von Holz und anderen cellulosehaltigen Materialien sind besonders während der letzten 20 Jahre zahlreiche Versuche gemacht worden. Das Ziel dieser Untersuchungen war im allgemeinen, Alkohol zu billigem Preis zu gewinnen. Die Untersuchungen im Laboratorium haben auch in einigen Fällen zu Versuchen im großen geführt. Die hier gewonnenen Resultate waren jedoch fast immer schlechter als die in kleinem Maßstab erzielten, so daß die Versuchsfabriken geschlossen werden mußten. Trotzdem haben mehrere Forscher dieses Thema aufgenommen und in verschiedenen Richtungen bearbeitet. Mehrere Verfahren sind auch in letzterer Zeit patentiert worden. Von diesen Patenten ist jedoch die Mehrzahl nach kurzer Zeit erloschen. Und darüber kann man sich nicht verwundern; denn es war in vielen Fällen ganz klar, daß die Verfahren keinen praktischen Wert hatten. Die Ursachen dazu sind wohl hauptsächlich zweierlei Art. — Wenn wir zuerst alle solche Vorschläge ausnehmen, welche als Ausgangsmaterial Zellstoffe und andere gar zu teuere Materialien benutzen, kommen hauptsächlich nur Holzabfälle und Torf für eine wirtschaftliche Spritherstellung in Betracht. Nun ist aus den bis jetzt ausgeführten Untersuchungen bekannt, daß Torf verhältnismäßig leicht hydrolysiert wird, daß aber nur etwa 40% von dem gewonnenen Zucker in Alkohol übergeführt werden können, da der Zucker zum großen Teil aus unvergärbaren Pentosen besteht. Wenn man auch mit den größten im Laboratorium gewonnenen Spritausbeuten rechnet, so betragen die Unkosten für das Ausgangsmaterial etwa 15 Mark für 100 Liter Alkohol, was zum mindesten doppelt so groß ist, wie die Unkosten für Sägespäne oder andere Holzabfälle bei mäßiger Sprit-

ausbeute.[1]) Es ist hiernach vollkommen begreiflich, daß alle Versuche, aus Torf Alkohol ökonomisch herzustellen, mißlungen sind.

Eine andere Ursache der Unwirtschaftlichkeit verschiedener Verzuckerungsverfahren ist die Wahl der Hydrolysierungsmittel. Hier sind besonders diejenigen Verfahren zu erwähnen, bei welchen große Mengen von konzentrierten Säuren: Schwefelsäure, Salzsäure u. dgl. zwecks möglichst vollständiger Hydrolyse benutzt werden. Eine kurze Überschlagsrechnung hatte in manchem Falle die Unwirtschaftlichkeit solcher Methoden aufweisen können, sogar für den Fall, daß man die theoretische Ausbeute an vergärbarem Zucker hätte erhalten können.

Betreffs der Hydrolysierungsmittel kommen hauptsächlich die folgenden in Betracht: Schwefelsäure, Salzsäure, schweflige Säure bzw. saure schwefligsaure Salze (z. B. Calciumbisulfitlösung). Unlängst wurde bekannt, daß hochprozentige Schwefelsäure eine vollständige Zuckerbildung der Cellulose verursacht. Diese Sache ist wohl von einigen Forschern bezweifelt worden, aber durch die Untersuchungen von Ost und seiner Schule ist die Richtigkeit dieses vor 100 Jahren gemachten Befundes einwandfrei bewiesen. Bezüglich der Salzsäure hat bekanntlich neuerdings Willstätter gefunden, daß sie in konzentrierter Form eine vollständige Hydrolyse der Cellulose in Zucker hervorruft. — Diese Verfahren können aber, wie bereits hervorgehoben worden ist, bei einer wirtschaftlichen Spritfabrikation nicht in Betracht kommen, da die Unkosten der Säuren größer sind, als der Wert des erzeugten Sprits. Es ist also notwendig, entweder mit verdünnten Säuren oder sehr kleinen Mengen von konzentrierten Säuren zu arbeiten. Betreffs der verdünnten Säuren gilt auch eine Beschränkung. Es ist nämlich für sparsames Arbeiten besonders wichtig, mit einer möglichst geringen Flüssigkeitsmenge zu arbeiten, da der Dampf für die Destillation eine der größten Unkosten für die Spritfabrikation ist, sofern man nicht außerdem die Anlagekosten der Fabrik in Rechnung nimmt.

Von der großen Anzahl der Arbeiten über die Spritherstellung aus cellulosehaltigen Stoffen scheint es mir, als ob

[1]) Vgl. Voerkelius, Wochenbl. f. Papierfabrikation 42, 854 (1911).

die oben erwähnten Gesichtspunkte besonders in einer Abhandlung von Neuman[1]) zum Ausdruck gekommen sind. In dieser Arbeit ist auch eine vollständige Zusammenstellung der Literatur zu finden, so daß von Angabe dieser hier abgesehen werden kann.

Die Untersuchungen, welche hier mitgeteilt werden, sind zum Teil eine Nachprüfung von vorher gemachten Befunden, zum Teil neue Versuche. Die Nachprüfung galt in erster Linie den Neumanschen Versuchen, bei welchen eine verhältnismäßig kleine Flüssigkeitsmenge benutzt wurde. Neuman hatte gefunden, daß es möglich ist, das Verhältnis zwischen Ausgangsmaterial und Flüssigkeitsmenge auf 1 : 3 herabzusetzen, ohne daß die Zuckerausbeute dadurch ungünstig beeinflußt wurde. Bei früher gemachten Versuchen schwankte dieses Verhältnis zwischen 1 : 5 und 1 : 20. Eine Nachprüfung war um so mehr erwünscht, als Neuman im allgemeinen nur die Zuckermenge, welche polarimetrisch bestimmt wurde, angegeben hat. Daß eine Proportionalität zwischen Zuckermenge und Alkoholmenge nicht notwendig eintritt, geht sogar aus den folgenden Angaben von Neuman hervor.

Tabelle 1.

	Zucker %	Alkohol %
Inversion mit 0,5% H_2SO_4	16,6	7,0
„ „ SO_2	19,8	6,52
„ „ HCl	18,3	5,10

Bei meinen eigenen Versuchen wurde immer die Alkoholausbeute bestimmt. Bei der Gärung wurde eine hochvergärende Brennereihefe, welche monatelang auf neutralisierter und mit Nährstoffen versetzter Sulfitablauge gezüchtet worden war, benutzt. Der Autoklav war mit Dampfheizung versehen, so daß die Einstellung auf die gewünschte Temperatur nach wenigen Minuten geschehen konnte. Sägespäne von Fichte und Kiefer

[1]) Neuman, „Kritische Studien über Hydrolyse der Cellulose und des Holzes". Dissertation, Dresden 1910.

wurden ausschließlich benutzt. Sie geben im allgemeinen gleich große Ausbeuten an Zucker bzw. Alkohol. Bei jedem Versuche wurden, wenn nichts anderes angegeben ist, 200 g trockene Sägespäne gebraucht. Etwa 200 Versuche wurden ausgeführt. Davon sind nur diejenigen, welche am meisten wirtschaftlich zu sein scheinen, wiedergegeben.

Zunächst wurde festgestellt, daß die beste Verzuckerungstemperatur für verdünnte Schwefelsäure bei etwa 175° liegt. Dies steht also in Übereinstimmung mit den bekannten Versuchen von Simonsen.[1]) Die Hauptergebnisse der Versuche mit verdünnter Schwefelsäure sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2.

Konz. der Säure in %	Verhältnis Säure / Holz	Temperatur in ° C	Zeit in Stunden	Erhaltene Zuckermenge [durch Reduktion bestimmt[2])] in % vom Trockengewicht des Holzes	Menge Alkohol im Liter pro Tonne trockenen Holzes
0,4	4,8	175	1/8	15,0	75
0,7	„	„	„	15,9	78
1,0	„	„	„	18,0	82
1,5	„	„	„	16,5	78
0,4	„	„	1/2	18,4	84
0,7	„	„	„	20,7	83
1,0	„	„	„	18,0	75
0,25	„	„	3/4	18,5	75
0,50	„	„	„	18,0	70
0,4	3,3	„	1/2	17,7	80
0,7	„	„	„	16,1	72
1,0	„	„	„	15,5	67
0,5	„	„	1/2	18,0	74
0,7	„	„	„	20,8	87
1,0	„	„	„	20,8	67
0,7	1,9	„	„	18,6	45
1,0	„	„	„	18,8	54
1,0	„	„	1	18,7	60
1,0	1,3	„	1/2	8,8	38

Es ergibt sich aus obiger Tabelle, daß eine Herabsetzung der Flüssigkeitsmenge bis auf etwa 1 : 3 keine Erniedrigung der Alkoholausbeute hervorruft. Eine weitere Konzentration ist nicht

[1]) Z. angew. Chem. 1908, S. 195, 962, 1007.

[2]) Mit alkalischer Quecksilberlösung nach der Methode von Glassman [Ber. 39, 503 (1906)].

zu empfehlen, da dabei die Spritmenge stark sinkt. Die erhaltene höchste Ausbeute betrug 87 Liter pro Tonne absolut trockenen Holzes. Dies stimmt also sehr gut mit den Resultaten von Neuman überein, welcher etwa 7% des Trockengewichtes des Holzes erhalten konnte.

Tabelle 3.

Verzuckerung mit SO_2.

Konz. von SO_2 in Lösung	Verhältnis Säure / Holz	Temperatur in ° C	Zeit in Stunden	Zuckermenge in % des Trockengewichtes des Holzes	Menge Alkohol im Liter pro Tonne abs. trock. Holzes
9,4	1/4	135	3/4	12,3	42
„	„	„	1	13,1	—
„	„	„	2	13,7	43
„	„	„	3	8,9	25
„	1	145	1	11,3	40

Die Alkoholausbeuten sind, wie die obigen Zahlen zeigen, schlecht. Bei Anwendung von größeren Flüssigkeitsmengen konnten etwas größere Spritmengen erhalten werden. Sie betrug indessen bei weitem nicht 6,5%, wie Neuman bei einem Versuch erhalten hat.

Im Anschluß an diese Versuche habe ich auch einige Verzuckerungsversuche mit Calciumbisulfitlösungen — gewöhnliche Sulfitlauge der Zellstofffabriken — gemacht. Die erhaltenen Alkoholausbeuten sind indessen nicht so gut wie die Resultate der Versuche mit H_2SO_4. Dies geht aus folgender Tabelle hervor:

Tabelle 4.

Verzuckerung mit Calciumbisulfitlösungen.

Zusammensetzung der Sulfitlösung		Verhältnis Lösung / Holz	Temperatur in ° C	Zeit in Stunden	Zuckermenge in % vom Trockengewicht des Holzes	Menge Alkohol im Liter pro Tonne abs. trock. Holzes
CaO %	SO_2 %					
1,10	4,10	2	170	1	16,7	61
1,15	4,80	„	„	1	16,8	60
„	„	„	„	1 1/2	14,4	56
1,00	4,00	„	140	2	20,8	—
„	„	„	„	3	22,2	65
„	„	„	„	4	15,6	56

Außer diesen Untersuchungen mit verdünnten Säuren und sauren Salzen wurden auch einige orientierende Versuche mit konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure gemacht. Dabei wurde nur eine verhältnismäßig kleine Menge davon gebraucht.

Die Versuche mit Salzsäure wurden in der Weise ausgeführt, daß eine bestimmte Menge im Autoklaven bei etwa 100° auf die Sägespäne einwirkte. Unverbrauchte Salzsäure wurde durch Abgasen zurückgewonnen. Die gebildete Menge Zucker wurde mit Wasser unter Druck bei 120° $^1/_2$ Stunde lang ausgelaugt.

Tabelle 5.

Versuche mit konzentrierter HCl.

Menge HCl für 100 g Sägespäne	Einwirkungszeit in Stunden	Zuckermenge in % des absolut trock. Holzes	Menge Alkohol in Litern pro Tonne abs. trock. Holzes	Anmerkung
40	$^1/_2$	14,7	70	Auskochung
50	„	17,6	69	mit Wasser
60	„	12,2	55	$^1/_2$ Stunde
80	„	7,6	—	lang bei 120°

In den folgenden Versuchen mit konzentrierter Schwefelsäure wurde die Säure bei verschiedenen Temperaturen mit den Sägespänen innig durchgeknetet. Nach der angegebenen Zeit wurde die Masse mit Wasser auf 2 Liter verdünnt und 3 Stunden lang bei Atmosphärendruck gekocht. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Tabelle 6.

Versuche mit konzentrierter H_2SO_4.

Menge und Konzentration der Säure für 100 g abs. trock. Holzes	Einwirkungsdauer in Stunden	Temperatur in ° C.	Zuckermenge in % des absolut trock. Holzes	Menge Alkohol in Litern pro Tonne abs. trock. Holzes
100 g 70 %	24	18	23,5	80
„ „	48	„	54,8	158
„ „	3	40	29,1	120
„ „	5	„	34,9	125
„ „	3	50	26,6	105
„ „	6	„	28,9	102
„ „	2	75	16,0	—
„ „	4	„	14,0	—

Die erhaltenen Alkoholausbeuten sind, wie man aus obigen Zahlen sehen kann, höher als die Ausbeuten mit verdünnter Schwefelsäure. Eine ökonomische Lösung des Holzverzuckerungsproblems scheint dieses Verfahren jedoch nicht zu sein Die Unkosten der Säure sind allzu groß und eine Wiedergewinnung davon ist ganz ausgeschlossen. Mit noch geringerer Menge Schwefelsäure, als oben angegeben worden ist, waren die Ausbeuten bedeutend kleiner als diejenigen, welche mit verdünnter Säure gewonnen wurden.

Untersuchungen aus dem organ.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden.

CX. Beiträge zur Kenntnis des Parachlor- und Parabrommetakresols. I;

von

R. Frh. von Walther und **W. Zipper.**[1])

In neuester Zeit wird mit Erfolg das Parachlormetakresol als Desinfektionmittel in die Desinfektionspraxis eingeführt. Die Halogenkresole wurden erst in den letzten Jahren auf ihre Brauchbarkeit geprüft, und es waren zunächst Ehrlich und Bechhold[2]) und später Laubenheimer[3]), die sich mit ihnen beschäftigt haben. Während erstere hauptsächlich die Bromderivate näher untersuchten, studierte Laubenheimer besonders die Wirkung der Chlorprodukte. Wie Ehrlich und Bechhold fanden, haben diese Körper eine außerordentlich hohe keimtötende Kraft, und zwar wächst diese mit zunehmender

---

[1]) Vgl. hierzu „Studien über halogensubstituiertes Metakresol und seine Derivate", Dissertationsschrift von Walter Zipper 1914.

[2]) Bechhold u. Ehrlich, Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Desinfektionswirkung; Hoppe-Seyler, Z. physiol. Chem. 47, 173 (1906).

[3]) Habilitatationsschrift, Gießen 1909.

Zahl der Halogenatome. Anders verhält sich dies mit der Giftigkeit. Sie stellten darüber folgendes fest:

„Mit Einführung von Halogen in das Phenol sinkt zunächst die Giftigkeit (z. B. beim Monobromphenol), steigt dann wieder an, erreicht beim Tribrom- und Trichlorphenol etwa die gleiche Höhe wie beim Phenol und erhöht sich stark im Tetra- und Pentahalogenphenol. Die Einführung von Halogen vermindert aber die Krampfwirkung des Phenols und Kresols und hebt sie bei den höheren Halogenverbindungen ganz auf. Die Einführung der Methylgruppe kompensiert die Giftigkeit des Halogens."

Von den Halogenderivaten sind die Chlorprodukte die wichtigsten und wertvollsten, da die Desinfektionskraft mit steigendem Molekulargewicht der Halogene vom Chlor zu Brom und Jod sinkt. Von Laubenheimer wurden

Chlororthokresol . . . ($CH_3 : OH : Cl = 1 : 2 : 3$),
Parachlormetakresol . . ($CH_3 : OH : Cl = 1 : 3 : 6$),
Chlorparakresol . . . ($CH_3 : OH : Cl = 1 : 4 : 2$)
und Bromparakresol . . . ($CH_3 : OH : Br = 1 : 4 : 3$)

untersucht. Er fand, daß das Parachlormetakresol als Desinfektionsmittel allen anderen analogen Phenolderivaten weit überlegen ist. Es hat außerdem auch die wertvolle Eigentümlichkeit, fast ganz geruchlos zu sein. In kaltem Wasser sehr wenig löslich, kann es doch durch spezifische Zusatzmittel leicht in Lösung gebracht und erhalten werden.

Auf Grund dieser sehr günstigen Umstände sind Parachlormetakresol bzw. verschiedene wasserlösliche Mischungen desselben neuerdings in den Handel gebracht worden, z. B. „Loranyl"[1]) (40—42% p-Cl-m-Kresol und 60—58% sulfanilsaures Natrium), „Phobrol"[2]) (50% p-Cl-m-Kresol und 50% ricinolsulfonsaures Natrium), „Grotan"[3]) (50% p-Cl-m-Kresol und 50% p-Cl-m-Kresolnatrium) usw. Auch ricinolsaures Kali, dioxystearinsaures Kali und ähnliche mehr haben zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit Verwendung gefunden.

---

[1]) Chem. Fabrik von Heyden, Radebeul.
[2]) F. Hoffmann, La Roche & Co., Basel-Grenzach.
[3]) Schülke u. Mayr, Lysolfabrik, Hamburg 39.

Laubenheimer stellte durch umfangreiche Untersuchungen folgendes fest: Das p-Cl-m-Kresol hat seine höchste Desinfektionskraft, wenn es in ricinolsaurem Kali im Verhältnis 1:2, 5 gelöst wird. Eine 1 prozent. Lösung tötet Staphylokokken in 30 Sekunden ab; selbst eine 0,25 prozent. Lösung vernichtet sie in einer Minute. Die Desinfektionswirkung wird in eiweißhaltigen Flüssigkeiten etwas herabgesetzt. In einer Konzentration von 1:20000 bleibt jedes Wachstum von Staphylokokken aus. Die Giftigkeit ist relativ gering, sie beträgt nur die Hälfte der von Lysol. Die Reizwirkung wurde am Kaninchenauge geprüft. Eine 0,25 prozent. Lösung ist reizlos, eine 1 prozent. nur unbedeutend reizend. Zur Desinfektion der Hände eignet es sich sehr gut, und zwar wird hierzu eine alkoholische Lösung verwendet. Dieselbe ist wasserhell, schäumt nicht und hat keinen Geruch. Die Haut wird nicht angegriffen und ist nach der Desinfektion vollkommen geruchlos, schon eine 1 prozent. Lösung macht die Haut vollkommen keimfrei. Auch zur Desinfektion von tuberkulösem Sputum ist es sehr gut geeignet, da es in einer 1 prozent. Lösung die Tuberkelbazillen schon nach 30 Sekunden vollkommen abtötet.

Die Angaben über Händedesinfektion wurden von Tsuruya Okada[1]) und Dr. E. Konrad[2]) bestätigt und erweitert. Auch nach v. Herff wirkt das p-Cl-m-Kresol in Alkohol ausgezeichnet, noch besser in einem Alkohol–Acetongemisch.

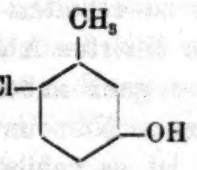
Als Analogon der Salicylsäure leitet sich vom p-Chlor-m-kresol die p-Cl-m-Kresotinsäure ($CH_3 : OH : COOH : Cl = 1:3:4:6$) ab. Diese Säure ist bis jetzt in der Literatur nur kurz erwähnt worden. Sie ist aus der entsprechenden Aminoverbindung ($CH_3 : OH : COOH : NH_2 = 1:3:4:6$) durch Ersatz der Amidogruppe durch Chlor nach Sandmeyer hergestellt worden. Die Literatur über die p-Cl-m-Kresotinsäure ist ganz geringfügig, Derivate der Säure sind bis jetzt nicht beschrieben. Es wurde deshalb die Gewinnung der Parachlormetakresotinsäure nach technisch brauchbaren Verfahren durchgeführt und das Studium von Derivaten dieser Säure aufgenommen.

---

[1]) Untersuchungen über Händedesinfektion, Diss., Gießen 1910.

[2]) Das Chlormetakresol in der Desinfektionspraxis und die Schnelldesinfektion, Budapest 1910.

Parachlormetakresol,



Das p-Cl-Kresol wurde zuerst von Peratoner und Condorelli[1]) hergestellt. Es kann durch Chlorierung des Metakresols oder geeigneter Säureester, z. B. des Benzoats, gewonnen werden, allerdings nur unter angegebenen Vorsichtsmaßregeln, wie weiterhin erwähnt werden wird. Man ging dabei zuerst von reinem Metakresol[2]) aus. Später hat man erkannt, daß es nicht notwendig ist, die an sich mühsame Trennung der drei isomeren Kresole vorher durchzuführen, sondern daß man auch von einem Gemisch der Kresole ausgehen, dieses chlorieren und darauf durch fraktionierte Destillation gut trennen kann.

A. Liebrecht[3]) chloriert das Rohkresol, sulfoniert darauf, stellt die Salze der Sulfonsäure her und trennt sie. Die sulfonsauren Salze von p-Cl-m-Kresol sind nämlich schwer löslich und können so von den Isomeren gut getrennt werden.

F. Raschig[4]) stellt reines p-Cl-m-Kresol aus dem Gemisch von m- und p-Kresol mit Hilfe von Sulfurylchlorid oder Chlor her, indem er die berechnete Menge des Chlorierungsmittels verwendet und zwar so viel, daß nur das m-Kresol chloriert wird. Das Gemisch wird dann einer fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 196° gehen geringe Mengen o-Cl-m-kresol (Flüssigkeit), bei 200° reines p-Kresol und bei 235° reines p-Cl-m-Kresol über. — Erst durch diese Arbeiten ist es möglich geworden, das p-Cl-m-Kresol zu einem Preis zu gewinnen, der es erlaubte, es als Handelsprodukt einzuführen.

Versuche, Chlor in den Kern des m-Kresols einzuführen, hatten gemäß des Patentes[5]) bisher nur zu mehrfach substituierten Produkten[6]) geführt, eine Tatsache, die um so auffallender erscheinen muß, als es verhältnismäßig leicht gelingt, aus Ortho- und Parakresol einfach chlorierte Substitutions-

[1]) Gazz. chim. 28, 1, 213.
[2]) Kalle & Co., Biebrich a. Rh., Friedl. IV, 94, 95.
[3]) D.R.P. 233118. [4]) D.R.P. 232071.
[5]) Kalle & Co., D.R.P. 90847. [6]) Ber. 19, 927.

produkte[1]) zu erhalten. Das Metakresol zeigt dagegen, wie sich aus der zitierten Abhandlung und aus neuen Beobachtungen ergibt, eine ganz außerordentliche Neigung, 2 Atome Chlor aufzunehmen. Nur unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln ist es gelungen, die Bildung von Dichlor-m-kresol zu verhüten und ein reines, wohlcharakterisiertes p-Cl-m-Kresol zu erhalten. Das Chlor muß in hinreichend verdünnter Lösung und bei niederer Temperatur zur Einwirkung gelangen. Eisessig, Benzol, Wasser sind geeignete Verdünnungsmittel; dabei kann man das Chlor direkt einleiten oder sich anderer Chlorierungsmethoden (z. B. Einwirkung von Natriumhypochlorit) bedienen.

Zu dem in dem Hauptpatent Nr. 90847 beschriebenen p-Cl-m-Kresol kann man auch in der Weise[2]) gelangen, daß man das p-Cl-m-Kresol zunächst esterifiziert und alsdann den Ester chloriert. Durch diesen Schutz der Hydroxylgruppe wird eine noch etwas glattere Erzielung des Monochlorproduktes erreicht.

Die früher erwähnten Abhandlungen (Ber. 16, 1598 und 19, 927) geben folgendes an: Nach Claus und Riemann[3]) erhält man beim Chlorieren des o- und p-Kresols in der Hitze stets die entsprechenden Dichlorkresole. Die Autoren geben aber nicht bestimmt an, in welche Stellungen die beiden Chloratome eintreten. Bei den weiteren Versuchen von Claus und Schweitzer[4]) erhielten sie beim Chlorieren von m-Kresol stets nur ein Dichlor-m-kresol, welches den Schmp. 46° hat.

Bei Versuchen, p-Cl-m-Kresol aus reinem m-Kresol durch Chlorieren zu gewinnen, machten wir verschiedene Beobachtungen, die interessant genug sind, um sie nachfolgend zu beschreiben. Als bei einem Versuch, m-Kresol in Eisessig gelöst, in der Kälte chloriert wurde, war mehr als die berechnete Menge Chlor eingeleitet worden. Beim Stehen krystallisierte ein Körper in Prismen aus, der gereinigt den Schmelzpunkt von 45° zeigte. Es konnte angenommen werden, daß dieser Körper mit dem von Claus und Schweitzer[4]) erhaltenen Dichlor-m-kresol vom Fp. 46° identisch sei. Seine Analyse

---

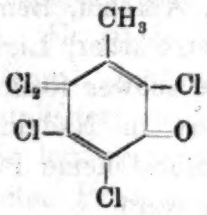
[1]) Ber. 16, 1598.
[2]) D.R.P. 93694.
[3]) Ber. 16, 1598.
[4]) Ber. 19, 927.

ergab jedoch, daß es ein Trichlor-m-kresol ist, welches bis dahin noch unbekannt war. Dieser Befund ließ es als notwendig erscheinen, die Chlorierung des m-Kresols unter verschiedenen Bedingungen zu studieren. Die Versuchsergebnisse seien im folgenden kurz zusammengestellt.

Beim Chlorieren des m-Kresols bzw. p-Cl-m-Kresols in Eisessig oder 90prozent. Essigsäure a) bei Zimmertemperatur oder b) bei 100° wurden erhalten:

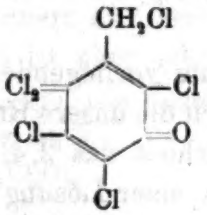
1. 2,4,6-Trichlormetakresol, Fp. = 45°.

2. 1-Methyl-2,4,5-trichlorchinondichlorid,



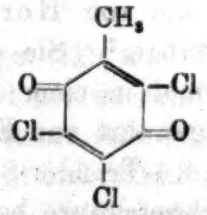
, Fp. = 89°–90°.

3. 1-Chlormethyl-2,4,5-trichlorchinondichlorid,



, Fp. = 117°.

4. 2,4,5-Trichlortoluchinon,



, Fp. = 238°.

5. Das durch die Arbeit von Claus und Schweitzer bekannt gewordene 4,6-Dichlormetakresol vom Fp. 46° konnte gleichfalls gewonnen werden.

In dieser Reihe fehlt das Tetrachlormetakresol. Ein analoger Körper ist vor kurzem durch eine Arbeit von Crowther und Combie[1]), die Thymol bei Gegenwart von Jod oder Eisen chloriert haben, bekannt geworden. Ein solcher Körper konnte jedoch aus dem Gemisch der Halogenderivate des Metakresols nicht isoliert werden.

[1]) Chem. Centr. 1913, II, S. 37.

2,4,6-Trichlor-m-kresol.

Metakresol wurde in Eisessig gelöst und in der Kälte Chlor bis zur Sättigung eingeleitet. Es krystallisiert dabei ein Körper in Prismen aus. Er wurde von der Mutterlauge (I) getrennt. Die Substanz wurde zur Reinigung am besten mit Wasserdampf übergetrieben, wobei sie als schwachgelbes Öl überging und erstarrte. Aus ihren Lösungen krystallisiert sie beim Verdunsten derselben in Nadeln, die meist büschelförmig angeordnet sind. Das erhaltene Produkt sieht schwach gelb aus. Fp. 45°. In Äther, Alkohol, Benzol, Toluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther, Ligroin ist sie leicht löslich, in kaltem Wasser ist sie schwer löslich, in kochendem etwas leichter und krystallisiert in Nadeln daraus. Die wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Phenolreaktion.

0,1236 g gaben 0,2511 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_5OCl_3$:		Gefunden:
Cl	50,32	50,26 %.

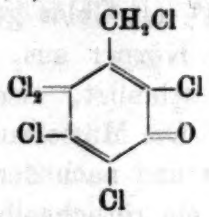
Im weiteren Verlaufe vorliegender Arbeit erschienen folgende Publikationen, durch die unsere Resultate bestätigt wurden:

S. Ch. Raiford[1]) erhielt das 2,4,6-Trichlor-m-kresol vom Fp. 47° durch Einwirken einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium auf eine solche von m-Kresol bei Zimmertemperatur. Die zweite Arbeit war die von Horace Leslie Crowther und Hamilton Mc. Combie.[2]) Sie erhielten 2,4,6-Trichlormetakresol, als sie Thymol in einer Lösung von Tetrachlorkohlenstoff bei 0° in Gegenwart von Eisen 1—2 Stunden lang chlorierten oder aus 2,4,4-Trichlor-3-methyl-6-isopropyl-$\Delta^{2,5}$-cyklohexadienon und Schwefelsäure bei 100° oder aus siedendem Metakresol mit Chlor. Die besten Resultate hatten sie, als sie m-Kresol in Tetrachlorkohlenstoff lösten und Chlor einleiteten. Fp. 46°. Außerdem geben die Autoren an, daß Lallemand diese Verbindung irrtümlich als Trichlorphenol beschrieben hat, und daß sie im Beilstein und in den Tabellen von Richter als isomeres Trichlorthymol, Fp. 45°, angeführt ist.

[1]) Chem. Centr. 1912, I, S. 231.

[2]) Journ. Chem. Soc. Lond. 103, 536—548; Chem. Centr. 1913, II, S. 37 und 38.

1-Chlormethyl-2,4,5-trichlorchinondichlorid,



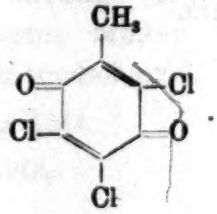
Leitet man in die kalte Mutterlauge (I) des vorigen Versuches nochmals Chlor in der Kälte bis zur Sättigung ein und läßt die Flüssigkeit einige Zeit ruhig stehen, so krystallisiert ein weißer Körper aus, der aus Alkohol umkrystallisiert einen Fp. von 117° hat. Er ist in Petroläther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Ligroin und Äther leicht löslich, aus Eisessig krystallisiert er in Prismen. In kaltem Alkohol ist er wenig, in heißem leicht löslich, und krystallisiert in schön ausgebildeten Prismen daraus. Unlöslich ist er in kaltem wie siedendem Wasser; mit Wasserdämpfen ist er flüchtig, sein Geruch erinnert an Campher. Die feste Substanz riecht wenig, ihr Geruch ist aber sehr stark anhaftend.

0,1850 g gaben 0,1798 g CO_2 und 0,0200 g H_2O.
0,1190 g gaben 0,3270 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_2Cl_4O$:		Gefunden:
C	26,68	26,50 %
H	0,64	1,20 „
Cl	67,59	67,98 „ .

Als die Mutterlauge (II) mit Wasser verdünnt wurde, schied sich ein gelbes Öl ab, welches zum Teil erstarrte. Es wurde mit kaltem, 96 prozent. Alkohol ausgezogen. Der Rückstand, aus heißem Alkohol umkrystallisiert, ergab den Fp. 177°, war aber ebenfalls nur 1-Chlormethyl-2,4,5-trichlorchinondichlorid. Die Aufarbeitung des öligen Rückstandes jedoch blieb, auch bei der Destillation im Vakuum, ergebnislos.

1-Methyl-2,4,5-trichlorchinon (2,4,5-Trichlortoluchinon),



Bei diesem Chlorierungsversuch wurde m-Kresol in Eisessig gelöst und bei 100° mit Chlor gesättigt. Beim Erkalten krystallisiert ein weißer Körper aus, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 117° schmilzt, also 1-Cl-Methyl-2,4,5-trichlorchinondichlorid ist. Die Mutterlauge wurde nochmals bei 100° mit Chlor gesättigt und nach dem Erkalten mit Wasser gefällt. Es schied sich ein rötlichgelbes Öl ab, aus welchem ein gelber Körper auskrystallisierte. Derselbe wurde mit Alkohol ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Es resultierten goldgelbe Blättchen (Flimmer). Fp. 238° unter Zersetzung. Er ist in Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Ligroin kalt wenig löslich, heiß dagegen leicht; in Äther ist er schwer löslich; in kaltem Benzol ist er leicht löslich; in Petroläther ist er kalt schwer, heiß etwas leichter löslich. In kaltem wie heißem Wasser ist er wenig löslich und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Er riecht gering nach Campher und ist 2,4,5-Trichlortoluchinon.

0,1008 g gaben 0,1939 g AgCl.

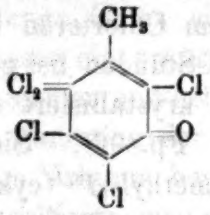
Berechnet für $C_7H_3O_2Cl_3$:		Gefunden:
Cl	47,23	47,58 %.

Crowther und Combie[1]) erhielten diesen Körper aus Thymol bei langem Chlorieren in Gegenwart von Eisen oder Jod, besser aus 2,4,4,5,6-Pentachlor-3-methyl-$\Delta^{2,5}$-cyklohexadienon und Schwefelsäure bei 100°. Er ist schon lange bekannt. E. Borgmann[2]) erhielt ihn durch Oxydation von Kresylalkohol mit chlorsaurem Kali. Southworth[3]) behandelte m-Kresol mit chlorsaurem Kali. Hayduck[4]), Seelig[5]) und Michaelis[6]) gaben seinen Fp. mit 232° bzw. 233° an. Nach Michaelis soll er über 300° unzersetzt sublimieren.

---

[1]) Chem. Centr. 1913, II, S. 38.
[2]) Ann. Chem. 152, 249.
[3]) Das. 168, 268.
[4]) Das. 172, 210.
[5]) Das. 237, 145.
[6]) Das. 293, 275.

1-Methyl-2,4,5-trichlorchinondichlorid,



Bei dem folgenden Versuche wurde m-Kresol in möglichst wenig 90prozent. Essigsäure gelöst und bei 100° mit Chlor gesättigt. Beim Erkalten schieden sich außer einem gelben Öl noch zwei feste, verschieden gelb gefärbte Körper aus. Die essigsaure Lösung wurde stark mit Wasser versetzt und Öl wie feste Substanzen von der Flüssigkeit getrennt. Zusammen in Alkohol heiß gelöst, krystallisieren beim Abkühlen gelbe Blättchen, 2,4,5-Trichlortoluchinon, Fp. 238°, aus. Aus der mit Wasser zersetzten Mutterlauge schied sich ein Öl ab, welches von festen Substanzen durchsetzt war. Sie wurden durch Absaugen von dem Öl getrennt und in heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten fiel ein fast weißer Körper aus, der wiederholt abwechselnd aus Eisessig und aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Aus Eisessig krystallisiert er in schönen Prismen, Fp. 117°, und ist das schon erwähnte 1-Chlormethyl-2,4,5-trichlorchinondichlorid.

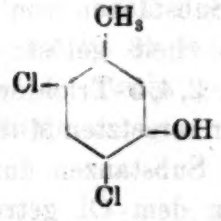
Die Mutterlaugen wurden gesammelt und nochmals mit Wasser verdünnt. Nunmehr fällt ein schwach gelb gefärbter Körper aus, der, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, den Fp. 89°—90° hat. Er krystallisiert in Prismen, die durch Pyramiden geschlossen sind. In Äther, Petroläther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Ligroin ist er leicht löslich; in kaltem Aceton ist er wenig, in heißem leicht löslich, in kaltem Alkohol ist er merklich löslich, in heißem leicht. In kaltem wie siedendem Wasser ist er unlöslich, mit Wasserdämpfen ist er flüchtig. Aus 50prozent. Essigsäure krystallisiert er in langen, breiten Prismen. Er ist das 1-Methyl-2,4,5-trichlorchinondichlorid.

0,1407 g gaben 0,3598 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_3OCl_5$:	Gefunden:
Cl 63,21	63,26 %.

Crowther und Combie[1]) erhielten diesen Körper aus Thymol, in wenig Tetrachlorkohlenstoff gelöst, in Gegenwart von Jod bei zweitägigem Chlorieren bei 60° oder in Gegenwart von Eisen in 4—5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Nach diesen Forschern krystallisiert er in gelblich-grünlichen rhombischen Prismen. Fp. 92°. Sie bezeichneten ihn als 2,4,4,5,6-Pentachlor-3-methyl-$\Delta^{2,5}$-cyklohexadienon. Obgleich unser Körper wiederholt aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisiert wurde, zeigte er nur einen Fp. von 89°—90°. Der Körper läßt sich sehr schwer vollkommen rein erhalten, da geringe Spuren von 2,4,5-Trichlortoluchinon ihn immer etwas gelb färben. Ganz rein sieht er fast weiß aus, behält aber einen gelblichgrünen Stich.

4,6-Dichlor-m-kresol,



Beim Chlorieren von m-Kresol in der Hitze erhielten Claus und Schweitzer[2]) stets nur Di-Cl-m-kresol vom Fp. 46°, das bei der Destillation mit Wasserdampf in schönen, farblosen Nadeln krystallisiert. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, wird von kochendem etwas leichter, von Alkohol, Äther, Chloroform, Petroläther usw. sehr leicht gelöst und krystallisiert aus allen diesen Lösungsmitteln immer in farblosen, meist büschelförmig gruppierten Nadeln, die bei 46° schmelzen. Bei den zahlreich durchgeführten Chlorierungsversuchen von m-Kresol und p-Cl-m-Kresol war es uns nie gelungen, ein Dichlor-m-kresol zu isolieren. Da jedoch, wie erwähnt, ein Trichlor-m-kresol von den Eigenschaften[3]), wie sie dem von Claus und Schweitzer beschriebenen Dichlor-m-kresol beigelegt worden sind, von uns erhalten worden war, so schien die Ansicht begründet, daß die beiden Forscher sich getäuscht hatten. Aber folgende Versuchsanordnung brachte doch eine

[1]) Chem. Centr. 1913, II, S. 38.

[2]) Ber. 19, 927.

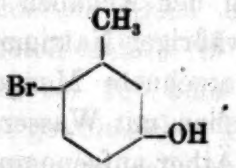
[3]) Durch die Arbeit von H. L. Crowther und H. Mc Combie bestätigt, Journ. Chem. Soc. Lond. 103, 536—548.

Bestätigung der Angaben genannter Autoren. Wird p-Cl-m-Kresol in wäßriger Natriumcarbonatlösung in der Wärme gelöst und die berechnete Menge Chlor eingeleitet, so kann nach einigem Stehen mit Wasser ein orangegelbes Öl gefällt werden, welches in Äther aufgenommen und getrocknet wurde. Nachdem der Äther abgedunstet war, ging der Rückstand bei der fraktionierten Destillation im Vakuum bei einem Druck von 20 mm und 160° über. Es resultierte ein gelbgefärbtes Öl von unangenehm stechendem Geruch. Erst nach wochenlangem Stehen schied sich daraus ein weißer Körper ab. Die feste Substanz wurde von dem Öl getrennt. Die Analyse des braunrot gefärbten Öles ergab 46,2% Chlor und es ist wahrscheinlich ein Gemisch von Mono-, Di- und Trichlor-m-kresol, welches nicht getrennt werden konnte. Die feste Substanz, die in Äther, Alkohol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Ligroin, Benzol und Eisessig leicht löslich ist, wurde in siedender Essigsäure gelöst, siedendes Wasser bis zur bleibenden Trübung zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Beim langsamen Abkühlen schied sich die Substanz ölig ab und konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Wurde jedoch die kochende, verdünnte essigsaure Lösung sofort in ein Kältegemisch gestellt, so fiel die Verbindung fest und schneeweiß aus. Getrocknet zeigt sie den Fp. von 45°—46°. Sie krystallisiert aus Äther in Nadeln und gibt mit Eisenchlorid keine Phenolreaktion.

0,1168 g gaben 0,1883 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_6OCl_2$:		Gefunden:
Cl	40,09	39,88 %.

Claus und Schweitzer sprechen sich nicht bestimmt über die Konstitution ihres Dichlorproduktes aus. Um einen Konstitutionsbeweis zu führen, oxydierten sie den Körper mit Chromsäure und erzielten dabei nach ihrer Ansicht ein Gemisch von Di- und Trichlorchinon und zogen daraus den Rückschluß, daß kein Chloratom des Dichlorids in p-Stellung zum Hydroxyl stehe. Da bei dem soeben beschriebenen Versuche vom p-Cl-Metakresol ausgegangen worden war, so ist im Gegensatz zu der Annahme von Claus und Schweitzer das von ihnen erhaltene Produkt doch ein 2,4-Dichlormetakresol.

p-Brom-m-kresol, 

Wie oben ausführlich beschrieben, macht die Gewinnung eines reinen p-Cl-m-Kresols ziemliche Schwierigkeiten. Einheitlich und elegant verläuft im Gegensatz zur Chlorierung des freien m-Kresols die Bromierung desselben. m-Kresol und Brom in genau berechneten Mengen wurden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, auf -5^0 bis -10^0 abgekühlt und dann die bromhaltige Lösung tropfenweise unter Kühlung zu der von m-Kresol fließen gelassen und dabei gut durchgeschüttelt. Bei genügend großer Menge Lösungsmittel bleibt das entstandene p-Brom-m-kresol gelöst, bei geringerer Menge scheidet es sich in Nadeln aus. Schon bei ca. 15^0 ist es auch in wenig Tetrachlorkohlenstoff sehr leicht löslich. Dieser Umstand der leichten Krystallisation, verbunden mit der Tatsache, daß Brom weniger leicht höher halogenisierte Produkte erzeugt, als dies bei der Chlorierung eintritt, macht die Bromierung des m-Kresols zu einer relativ einfachen Operation. Dementsprechend ist auch die Ausbeute an Monobrom-m-kresol eine sehr befriedigende. Aus Ligroin umkrystallisiert hat es den Fp. 62^0 und krystallisiert in Nadeln daraus. In kaltem Petroläther ist es schwer, in heißem leichter löslich, in kaltem Ligroin ist es wenig, in heißem leicht löslich. Sehr leicht löslich ist es in Pyridin. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Aus heißem Wasser krystallisiert es in langen weißen Nadeln. Es riecht schwach nach m-Kresol. Die Ausbeute betrug 88 % an reinem Produkt.

Die Brombestimmung wurde nach Professor von Walther[1]) durchgeführt und das Bromsilber auf einem trockenen Filter bestimmt.

0,1182 g gaben 0,1178 g AgBr.

Berechnet für C_7H_7OBr:		Gefunden:
Br	42,76	42,41 %.

[1]) Gedruckte Vorschrift des org.-chem. Instituts der Techn. Hochschule zu Dresden.

Löslichkeitsbestimmung von p-Brom-m-kresol in Wasser bei 19°.

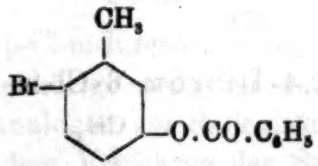
Da p-Brom-m-kresol mit Wasserdämpfen stark flüchtig ist, wurde die Bestimmung wie folgt durchgeführt.

Als sich eine bei 35° gesättigte Lösung von p-Brom-m-kresol langsam auf 19° abgekühlt hatte, wurde das ausgeschiedene p-Brom-m-kresol durch ein trockenes Filter abfiltriert und die ersten Anteile des Filtrats weggelassen, 100 ccm in einem Kolben abgemessen, mit überschüssiger wäßriger Natronlauge alkalisch gemacht und mit Benzoylchlorid längere Zeit stark durchgeschüttelt. Nach und nach trat Reaktionswärme unter Ausscheidung des Benzoylderivates auf. Um die mitausgefallene Benzoesäure von ihm zu trennen, wurde stark mit Wasser verdünnt und dann durch ein gewogenes Filter quantitativ abfiltriert. Eine Stunde lang bei 100° und zwei Stunden lang bei 105° getrocknet, hatte das Filter konstantes Gewicht.

Gewicht des Benzoats	0,2666 g
Berechnet auf p-Brom-m-kresol	0,1713 g.

Bei 19° lösen demnach 100 ccm Wasser 0,1713 g p-Brom-m-kresol.

Benzoyl-p-Br-m-kresol,

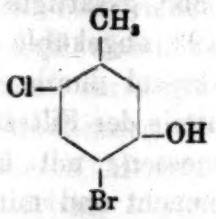


In eine Lösung von p-Brom-m-kresol in wenig Pyridin wird tropfenweise die berechnete Menge Benzoylchlorid zugegeben. Die Reaktion tritt sofort ein. Etwas salzsaures Pyridin scheidet sich aus. Durch Zusatz von Wasser wird dasselbe gelöst, während die Benzoylverbindung sich ölig abscheidet und nach kurzer Zeit krystallinisch wird. Die feste Substanz wurde abgesaugt, ausgewaschen, mit verdünnter Schwefelsäure aufgeschwemmt, um die letzten Reste Pyridin zu entfernen und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Fp. 83° bis 83,5°. Aus Alkohol krystallisiert sie in Nadeln. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich, in Wasser unlöslich.

0,0913 g gaben 0,1926 g CO_2 und 0,0285 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2Br$:		Gefunden:
C	57,75	57,53 %
H	3,81	3,49 „ .

4-Brom-6-Cl-m-kresol,

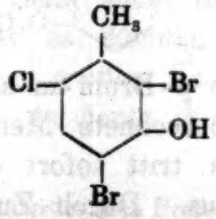


Gibt man zu einer Lösung von p-Cl-m-Kresol in Tetrachlorkohlenstoff nach und nach in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes Brom, so wird dieses sehr gut und schnell aufgenommen. Beim Verdunsten des Tetrachlorkohlenstoffs krystallisiert das 4-Br-6-Cl-m-Kresol in langen, weißen Nadeln aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Petroläther resultierte ein weißer Körper, der in schönen Nadeln krystallisiert, Fp. 70°—70,5°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist er leicht, in Wasser schwer löslich.

0,1050 g gaben 0,1470 g CO_2 und 0,0266 g H_2O.

Berechnet für C_7H_6OClBr:		Gefunden:
C	37,94	38,19 %
H	2,73	2,84 „ .

2,4-Dibrom-6-Cl-m-kresol,



Löst man p-Cl-m-Kresol in Eisessig und läßt Brom langsam tropfenweise bis zur bleibenden Rotfärbung zufließen, so scheidet sich ein braunrotes Öl ab, welches nach einiger Zeit erstarrt. Dieser rotbraune Körper wurde wiederholt mit 50 prozent. Essigsäure ausgekocht. Aus der essigsauren Lösung krystallisiert er in schwach gelb gefärbten Nadeln, die auch trotz wiederholtem Umkrystallisieren nicht farblos erhalten werden konnten. Um ihn weiter zu reinigen, wurde er in

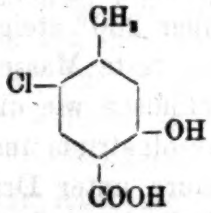
Alkohol gelöst, mit Tierkohle aufgekocht, filtriert und mit Wasser fraktioniert gefällt, wobei er sich in feinen weißen Nadeln ausschied. Nochmals aus Petroläther umkrystallisiert, hatte er den Fp. von 70°—70,5°.

Der Körper läßt sich auch durch Destillation reinigen. Die gesammelten Mutterlaugen wurden durch Wasser gefällt, der abgeschiedene Körper filtriert, vorsichtig getrocknet und im Vakuum bei 17 mm Druck und 177° destilliert, wobei das Dibrom-Cl-m-kresol als nahezu farbloses Öl übergeht, welches nach dem Erstarren den Fp. von 70°—70,5° zeigt. Die Gesamtausbeute betrug 67%. Leicht löslich ist er in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0,0629 g gaben 0,0641 g CO_2 und 0,0099 g H_2O.

Berechnet für $C_7H_5OClBr_2$:		Gefunden:
C	27,97	27,79 %
H	1,68	1,76 „ .

Parachlormetakresotinsäure,



Als Derivat des p-Cl-m-Kresols schien von ganz besonderem Interesse die zugehörige o-Oxycarbonsäure, die p-Cl-m-Kresotinsäure[1]), das Analogon zur Salicylsäure, zu sein. Ihre Darstellung war nach dem Verfahren der Salicylsäuresynthese von Kolbe-Schmitt und durch Chlorierung der m-Kresotinsäure zu versuchen. Beide Wege erwiesen sich als gangbar.

Die p-Cl-m-Kresotinsäure ist, wie früher schon kurz erwähnt, in der Literatur angegeben; es ist aber fast nichts über ihr Verhalten und ihre Derivate bekannt. Sie ist von Gattermann aus Nitro-p-toluylsäure ($CH_3:COOH:NO_2 = 1:4:6$) durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung hergestellt worden, wobei neben der Reduktion der Nitro- zur

[1]) Die Bezeichnung der Säure als p-Cl-m-Kresotinsäure läßt die Konstitution nicht genau erkennen; ihr Name, von Gattermann eingeführt, wurde beibehalten.

Aminogruppe in p-Stellung zu dieser eine Hydroxylgruppe eintritt, d. h. wir haben ein analoges Verhalten dieser Nitro-p-toluylsäure zum Nitrobenzol, welches unter gleichen Versuchsbedingungen p-Aminophenol liefert. Nach dem Sandmeyerschen Verfahren wurde weiter die Aminogruppe durch Chlor ersetzt und die p-Cl-m-Kresotinsäure gewonnen.

Das Verfahren nach der neuen Methode über p-Cl-m-Kresolnatrium ist bedeutend einfacher, und es gelingt leicht, nach dieser Methode große Mengen p-Cl-m-Kresotinsäure zu gewinnen. Doch sei darauf aufmerksam gemacht, daß das p-Cl-m-Kresolnatrium empfindlicher ist als das Phenolnatrium und Temperaturschwankungen nach oben nicht so gut verträgt wie dieses. Über 180° erhitzt verkohlt es leicht, wenn noch Spuren von Wasser zugegen sind. Deshalb ist es bei der Darstellung in kleineren Mengen empfehlenswerter, das p-Cl-m-Kresolnatrium nicht mit Natronlauge, sondern mit Natriumäthylat und Abdampfen des Alkohols in einem getrockneten, gereinigten Wasserstoffstrom im Ölbade herzustellen, wobei die Temperatur desselben in diesem Falle über 230° steigen kann. Das Kresolnatrium stellt eine poröse feste Masse vor, wie das trockene Phenolnatrium, ist krystallinisch wie dieses und löst sich leicht in Wasser. Wird das Kresolnatrium im Autoklaven mit einem Überschuß von Kohlensäure unter Druck zusammengebracht, gemäß der Methode der Salicylsäuredarstellung nach Schmitt, so bildet sich zuerst p-Cl-m-kresolkohlensaures Natrium und unter Umlagerung p-Cl-m-kresotinsaures Natrium, wenn der Autoklav auf 160°—175° während einiger Stunden erhitzt wird. Die Umsetzung geht glatt und hochprozentig von statten und man kann sie ohne Bedenken als quantitativ bezeichnen.

1. Herstellung der p-Cl-m-Kresotinsäure aus p-Cl-m-Kresol.

Besonders wichtig ist die Verwendung von absolut wasserfreiem p-Cl-m-Kresolnatrium, welches im kleinen am sichersten und einfachsten mit wasserfreier Natriumäthylatlösung dargestellt wird. Man kann die Temperatur des Ölbades bis 230° treiben, um die letzten Reste Alkohol überzudestillieren.

Die Darstellung des p-Cl-m-Kresolnatriums kann selbstverständlich auch mit wäßriger Natronlauge durch Eindampfen

geschehen, doch erfordert diese Methode etwas größere Sorgfalt, da beim Eindampfen lokale Überhitzungen leicht Verkohlung des nahezu trocken gewordenen Produktes herbeiführen. Nach dem Erkalten wird das p-Cl-m-Kresolnatrium möglichst schnell in einen eisernen Druckautoklaven gebracht und unter einem Überschuß und Überdruck von Kohlensäure 6 Stunden lang auf 160°—175° erhitzt. Ist das p-Cl-m-Kresolnatrium nicht absolut wasserfrei, so tritt Verkohlung ein. Das erhaltene Reaktionsprodukt ist durch Spuren von Eisen und infolge geringer Zersetzung immer schwach gelbbraun gefärbt. Wiederholt wird es mit wenig kochendem Wasser ausgezogen. Beim Erkalten scheidet sich dann das Natriumsalz krystallinisch ab. Auf diese Weise läßt es sich aber schwer ganz weiß erhalten. Mit bedeutend weniger Mühe bekommt man es fast vollkommen weiß nach der Reinigungsmethode von P. W. Hofmann[1]) für Salicylsäure. Zu diesem Zwecke kocht man den Rückstand mit Wasser auf und setzt Zinnchlorür so lange in kleinen Portionen zu, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist; von dem gebildeten Schlamm wird abfiltriert und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Die freie p-Cl-m-Kresotinsäure scheidet sich dadurch rein aus, ist aber immer noch nicht vollkommen weiß. Die Ausbeute betrug etwa 75%. Bessere Ausbeute erzielt man, wenn man den braun gefärbten Rückstand in Natronlauge löst, stark verdünnt und nochmals heiß mit Zinnchlorür entfärbt. Das hieraus erhaltene Produkt sieht zwar schwachgelb aus, die Ausbeute steigt aber auf 95%. — Das Zwischenprodukt, das p-Cl-m-kresolkohlensaure Natrium, ist in Gegenwart von Wasser nicht beständig.

Die p-Cl-m-Kresotinsäure wurde zu ihrer Reinigung am besten aus Chloroform umkrystallisiert und hatte dann den konstanten Fp. von 206°—207°. Leicht löslich ist sie in Äther und Methylalkohol, unlöslich in Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin; in kaltem Alkohol, Wasser, Chloroform, Benzol und Eisessig ist sie schwer, in heißem dagegen leicht löslich. Aus heißem Wasser und aus Eisessig krystallisiert sie in Nadeln, aus Alkohol und aus Chloroform in Blättchen. Mit

[1]) D.R.P. 65131 und 67893, Friedl. III, S. 826.

überhitztem Wasserdampf ist sie flüchtig und kann übergetrieben und auch so gereinigt werden. Ebenso wie die Salicylsäure in der Industrie durch Sublimation gereinigt wird, kann dies auch mit der p-Cl-m-Kresotinsäure geschehen. Bei zu hoher Temperatur tritt Zersetzung ein. Mit Eisenchlorid gibt sie in wäßriger Lösung die bekannte Phenolreaktion. Die entstehende Färbung ist etwas blaustichiger als bei der Salicylsäure. Die Säure hat einen bitteren Geschmack.

0,1379 g gaben 0,2622 g CO_2 und 0,0447 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_7O_3Cl$:		Gefunden:
C	51,47	51,85 %
H	3,75	3,63 „ .

Bestimmung der Löslichkeit in Wasser.

Eine bei 50° gesättigte wäßrige Lösung von p-Cl-m-kresotinsäure wurde langsam auf 12° abgekühlt, die auskrystallisierte Säure durch ein trockenes Filter abfiltriert und die ersten Anteile des Filtrats weggegossen. 25 ccm Filtrat ergaben nach dem Verdunsten des Wassers eine Gewichtszunahme der Schale um 0,0030 g. Auf 100 ccm Lösung umgerechnet beträgt die Wasserlöslichkeit bei 12° also 0,0120 g. Die Löslichkeit der Salicylsäure sei hierzu gegenübergestellt:

100 ccm Wasser lösen bei 15° 0,225 g Salicylsäure.

2. Darstelllung der p-Cl-m-Kresotinsäure durch Chlorierung der Metakresotinsäure.

Die Chlorierung wie die Bromierung der m-Kresotinsäure macht keine Schwierigkeit. Als Lösungsmittel wurden Eisessig und Tetrachlorkohlenstoff benutzt. p-Chlor- wie p-Brom-m-kresotinsäure fallen fast quantitativ aus, werden abgesaugt und sind nach einmaligem Umkrystallisieren vollkommen rein. Ihre Desinfektionskraft ist größer als die der Salicylsäure.

Wird in die Lösung von m-Kresotinsäure in Eisessig die berechnete Menge Chlor eingeleitet, so krystallisiert die p-Chlor-m-kresotinsäure aus, die, aus Chloroform umkrysallisiert, den Fp. von 206°—207° besitzt. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Aus der mit Chlor gesättigten Mutterlauge scheidet sich nach längerem Stehen ein weißer Körper aus, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 117° schmilzt, also 1-Chlormethyl-2,4,5-trichlorchinondichlorid ist. Um den gelösten Chlorwasserstoff und das Chlor auszutreiben, wurde die Mutterlauge auf dem Wasserbade erwärmt und dann mit Wasser versetzt. Hierbei scheidet sich ein gelbes Öl ab, welches beim Erkalten erstarrt. Es wurde einige Male mit kaltem Alkohol ausgezogen. Aus der heißen Lösung des gelbgefärbten Rückstandes in Chloroform krystallisieren beim Erkalten gelbe Blättchen vom Fp. 238° aus. Der Körper stellt 2,4,5-Trichlortoluchinon vor. Die Mutterlauge hiervon wurde einer Wasserdampfdestillation unterzogen. Im Destillat schied sich ein Körper krystallinisch ab, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 89°—90° schmilzt und das 1-Methyl-2,4,5-trichlorchinondichlorid vorstellt.

Man hätte befürchten müssen, daß beim Chlorieren von m-Kresotinsäure außer der p-Chlor-m-kresotinsäure die Di- bzw. Trichlor-m-kresotinsäure entsteht. Wie nun aus dem Resultat zu ersehen ist, geht die Chlorierung in ganz geringem Maße wohl weiter, es wird etwas Kohlensäure abgespalten und die entstehenden Chlorkresole werden weiter chloriert im Sinne des Verhaltens des m-Kresols. Das Auftreten dieser vorbeschriebenen Nebenprodukte beeinträchtigt die Ausbeute an p-Cl-m-Kresotinsäure beim Chlorieren in Eisessiglösung nicht wesentlich. Vorstehende Körper sind bei großen Chlorierungsansätzen in relativ geringer Menge erhalten worden. Bei einer Reihe von Chlorierungsversuchen der m-Kresotinsäure wurden verschiedene Lösungsmittel ausprobiert. Als wenig bzw. unbrauchbar sind Alkohol, Essigester, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff zu bezeichnen. Gute Erfolge wurden bei Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform erzielt. Die erhaltenen Produkte waren fast vollkommen rein, die Ausbeute ist gut. Benzol und Aceton wirken gewissermaßen als Chlorüberträger. Die erzielten Resultate sind vorzüglich. Die Reaktion verläuft auch bei ihnen sehr glatt. Der Gesichtspunkt, der zu der Auswahl der letzten Lösungsmittel führte, war folgender:

Es galt eine glatte Erzielung der Chlorierung und Bromierung der m-Kresotinsäure zu den Monoderivaten zu erreichen, ohne daß Polyhalogenprodukte auftraten. Dementsprechend wurden

die Lösungsmittel derart gewählt, daß die Ausgangssäure nur unwesentlich im Lösungsmittel löslich, die entstehende p-Cl-m-Kresotinsäure nahezu unlöslich ist. Dadurch ist diese der weiteren Chlorierung entzogen, während das Ausgangsmaterial in dem Maße in Lösung geht, wie es zur Chlorierung gebraucht wird. Diese Gesichtspunkte haben sich vorzüglich bewährt und es gelingt leicht, große Mengen glatt zu verarbeiten.

Es sei erwähnt, daß das geschilderte Suspensionsverfahren auch bei der Chlorierung und Bromierung der Salicylsäure gleich gut verwendbar ist.

Wird m-Kresotinsäure dagegen in Wasser suspendiert, so geht die Chlorierung über das Monochlorderivat hinaus, das Wasser färbt sich stark gelb, wodurch die Bildung des Trichlortoluchinons angezeigt wird.

Die nach der Chlorierungsmethode erhaltene p-Cl-m-Kresotinsäure ist identisch mit der aus p-Cl-m-Kresol hergestellten. Um die Identität beider sicherzustellen, wurde außer der Analyse zum Vergleich auch noch eine Bestimmung der Wasserlöslichkeit beider Säuren durchgeführt und der Methylester gewonnen.

0,1317 g gaben 0,2493 g CO_2 und 0,0469 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_7O_3Cl$:		Gefunden:
C	51,47	51,62 %
H	3,75	3,95 „ .

Bestimmung der Wasserlöslichkeit.

100 ccm Wasser lösen bei 21° 0,0140 g p-Cl-m-Kresotinsäure.

Methylester.

Er wurde durch Veresterung der Säure in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäuregas gewonnen. Aus Methylalkohol krystallisiert er in weißen Blättchen vom Fp. 55°.

Salze der p-Cl-m-Kresotinsäure.

Das Natriumsalz der p-Cl-m-Kresotinsäure ist durch Umsetzung der Säure mit Natriumcarbonat oder Natronlauge leicht zu gewinnen. Um reines Analysenmaterial zu erzielen,

sind gewisse Vorsichtsmaßregeln bei der Darstellung einzuhalten.

Reinste p-Cl-m-Kresotinsäure und die berechnete Menge chemisch reines Natriumbicarbonat wurden in einer Porzellanschale mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerührt und nach dem Entweichen des größten Teiles der Kohlensäure auf dem Wasserbade bei 50°—60° zur Trockne verdampft. Das trockne Salz wurde aus 96 prozent. Alkohol umkrystallisiert. Um ein vollkommen rein weißes Präparat zu erhalten, ist es notwendig, daß ein geringer Überschuß von p-Cl-m-Kresotinsäure vorhanden ist, da sich in alkalischer Lösung das Salz schwach bräunlich färbt. Aus gleichen Gründen ist es wichtig, die Temperatur nicht über 60° steigen zu lassen. Aus Alkohol krystallisiert es in wasserfreien Blättchen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, ziemlich leicht dagegen in heißem. Es hat einen bitteren Geschmack.

0,2177 g gaben 0,0729 g NaCl.

Berechnet für $C_8H_6O_3ClNa$:		Gefunden:
Na	11,03	10,86 %.

Kalisalz. Es wurde analog des Natriumsalzes hergestellt. Aus Wasser krystallisiert es in mikroskopisch kleinen Nadeln. In kaltem wie heißem Wasser ist es leicht löslich, wenig löslich ist es in kaltem Alkohol, in heißem dagegen leicht und krystallisiert in weißen Prismen daraus.

Lithiumsalz. Lithiumcarbonat und die berechnete Menge p-Cl-m-Kresotinsäure mit einem geringen Überschuß wurden gut vermischt und mit 96 prozent. Alkohol zu einem Brei angerührt. Die Lösung wurde in einem Vakuumexsiccator stehen gelassen. Das Lithiumsalz krystallisiert aus Alkohol in büschelförmig gruppierten Nadeln aus. In Wasser ist es leicht löslich.

Ammoniumsalz. Es ist in Wasser leicht löslich, wenig in kaltem Alkohol, leichter in heißem. Es krystallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln.

Neutrales Caciumsalz. Es wurde durch Umsetzung vom Natriumsalz mit Chlorcalciumsalz erhalten. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, in heißem dagegen leicht und krystallisiert in Blättchen daraus. Wenig löslich ist es in kaltem Alkohol, etwas leichter in heißem.

Neutrales Baryumsalz. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, in heißem leicht und krystallisiert in Blättchen daraus. In Alkohol ist es schwer löslich.

Silbersalz. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in heißem und krystallisiert in weißen, mikroskopisch kleinen Nädelchen daraus. In Alkohol ist es schwer löslich; am Licht färbt es sich schwach violett.

Bleisalz. Versetzt man die Lösung des Natriumsalzes mit Bleiacetat, so fällt das in Wasser und Alkohol schwer lösliche weiße Bleisalz aus.

Quecksilbersalz. Es ist ein weißer, amorpher Körper, der in Wasser schwer, in Alkohol wenig löslich ist.

Verhalten gegen Ferrichlorid. Versetzt man eine Lösung von freier Säure oder eines löslichen Salzes mit einem Tropfen Ferrichlorid, so färbte sich die Lösung violett. Gibt man einen Überschuß von Eisenchlorid zu, so erhält man eine voluminöse braunrote Fällung.

Aluminiumsalz. Es ist ein weißes, in Wasser und Alkohol schwer lösliches Salz.

Magnesiumsalz. Es krystallisiert aus Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, in Blättchen aus. In kaltem Alkohol ist es schwer löslich, in heißem etwas leichter.

Mangansalz. Es ist ein hell violett gefärbtes Salz, welches in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich ist. In Alkohol ist es leicht löslich. Aus Wasser krystallisiert es in mikroskopisch kleinen Nadeln.

Kupfersalz. Versetzt man in der Kälte die Lösung des Natriumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer, so fällt eine hellgrüne Verbindung aus, die in Wasser ziemlich leicht löslich ist. Erhitzt man die wäßrige Lösung zum Sieden, so fällt das basische Kupfersalz in olivgefärbten Blättchen aus. p-Cl-m-Kresotinsäure wird dabei frei. Es ist in Wasser unlöslich.

Neutrales Wismutsalz. Es entsteht beim Fällen einer Lösung von neutralem Wismutnitrat in verdünnter Salpetersäure durch eine schwach alkalische Lösung vom Natriumsalz. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem sehr wenig löslich. Es ist ein volles Analogon zu der entsprechenden Salicylsäureverbindung.

p-Cl-m-Kresotinsäure-Hexamethylentetramin, $(CH_2)_6N_4 . C_8H_7O_3Cl$.

Um die aus der p-Cl-m-Kresotinsäure und aus Hexamethylentetramin bestehende Verbindung herzustellen, wurden die berechneten Mengen der beiden in möglichst wenig Alkohol gelöst und im Vakuumexsiccator stehen gelassen. Nach einigen Tagen ist die Verbindung in Prismen auskrystallisiert. Bei 160° färbt sie sich schwach gelb, bei 170° schmilzt sie und zersetzt sich nach und nach. In Äther, Ligroin, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff ist sie schwer, in Chloroform kalt wie heiß wenig, in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heißem, ebenso in Alkohol und Benzol. In wäßriger Natronlauge gelöst, zeigt sie schwach blaue Fluoreszenz. Bei der entsprechenden Verbindung der Salicylsäure ist dies nicht der Fall.

0,0804 g gaben 12 ccm N bei 18,5° und 760 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{19}O_3ClN_4$:		Gefunden:
N	17,15	17,13 %.

p-Cl-m-kresotinsaures Antipyrin, $C_8H_7O_3Cl . C_{11}H_{12}ON_2$.

Die berechneten Mengen p-Cl-m-Kresotinsäure und Antipyrin wurden in heißem Alkohol gelöst und zur Trockne verdampft. Der Rückstand, aus Alkohol umkrystallisiert, hat einen Fp. von 128°. Das Salz ist in Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich, in Äther, Ligroin und Petroläther schwer bzw. unlöslich. In kaltem Wasser ist es schwer, in siedendem leicht löslich und krystallisiert in Nadeln daraus.

0,1104 g gaben 6,9 ccm N bei 13° und 755 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{19}O_4ClN_2$:		Gefunden:
N	7,48	7,31 %.

p-Cl-m-kresotinsaures Chinin, $C_8H_7O_3Cl . C_{20}H_{24}O_2N_2$.

Die molekularen Mengen von p-Cl-m-Kresotinsäure und Chinin wurden jedes für sich in Äther gelöst, die beiden Flüssigkeiten zusammengegossen und der Äther etwas verdunstet. Hierbei fällt das Salz schwach gelb gefärbt aus. In Alkohol, Chloroform, Benzol, Aceton ist es leicht löslich, in Äther, Petroläther und Ligroin ist es unlöslich. Wenig ist es in kaltem Wasser, in heißem dagegen leicht löslich. Es schmilzt

in kochendem Wasser und scheidet sich als Öl ab, welches beim Erkalten in undeutlichen Krystallen erstarrt.

0,1322 g gaben 6,2 ccm N bei 13° und 758 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{31}O_5ClN_2$:		Gefunden:
N	5,49	5,50 %.

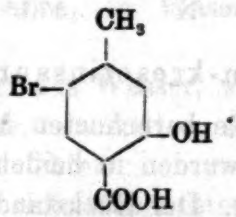
p-Cl-m-kresotinsaures Cinchonin, $C_8H_7O_3Cl.C_{19}H_{22}ON_2$.

In einem Gemisch von 2 Volumen Chloroform und 1 Volum Alkohol wurden die berechneten Mengen beider Substanzen gelöst und die Flüssigkeit eingedampft. Es resultiert ein schwach gelbgefärbtes Öl, welches nach längerem Stehen krystallinisch wurde. Es ist in Alkohol leicht, in Äther und Petroläther schwer löslich. In kaltem Wasser ist es schwer, in heißem leicht löslich und krystallisiert in undeutlichen Krystallen daraus.

0,2455 g gaben 11,4 ccm N bei 14° und 749 mm.

Berechnet für $C_{27}H_{29}O_4ClN_2$:		Gefunden:
N	5,83	5,42 %.

p-Brom-m-kresotinsäure,



Die p-Brom-m-kresotinsäure stellte L. Gattermann[1]) auf analoge Weise wie die p-Chlor-m-kresotinsäure her. Unsere Versuchsanordnung war folgende: 100 g m-Kresotinsäure wurden in 1 kg Tetrachlorkohlenstoff in einem Standzylinder mit Rührwerk suspendiert. Durch einen Tropftrichter flossen 106 g Brom (theoretisch 105,3 g), in 300 g Tetrachlorkohlenstoff gelöst, nach und nach zu. Nach 24 Stunden war die p-Br-m-Kresotinsäure in theoretischer Ausbeute ausgeschieden. Wie es den Schein hat, krystallisiert sie in glänzenden Blättchen. Aus 96 prozent. Alkohol krystallisiert sie in vierseitigen Säulen, deren Enden durch Pyramiden geschlossen sind. Ihr Schmelzpunkt ist nicht 211°, wie Gattermann angibt, sondern 221°. Mit Eisenchlorid gibt sie, ebenso wie p-Cl-m-Kresotinsäure, eine blauviolette Färbung, die aber eine stärker blaue

[1]) Ber. 26, 1851.

Nüance besitzt. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leichter in kochendem. Leicht löslich ist sie in Alkohol und Äther, schwer löslich in Chloroform und Ligroin; in kaltem Tetrachlorkohlenstoff und Benzol ist sie schwer löslich, etwas leichter in heißem.

Die Salze der Alkalien und des Ammoniums sind in Wasser leicht löslich. Das Ammoniumsalz krystallisiert aus Wasser in glänzenden langen Nädelchen. Leicht löslich sind auch die Salze von Kobalt und Magnesium. Die weißen Salze von Baryum, Silber, Quecksilber und Blei sind schwer löslich. Das schwach gelb gefärbte Goldsalz ist schwer löslich, ebenso das hellgelbe Platinsalz, das braunviolette Ferrisalz und das gelbgrüne Kupfersalz.

0,1101 g gaben 0,1674 g CO_2 und 0,0274 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_7O_3Br$:		Gefunden:
C	41,58	41,47 %
H	3,06	2,79 „ .

Einige Ester der Salicylsäure haben bekanntlich teilweise Bedeutung, so das Gaultherialöl, der Salicylsäuremethylester und der Isoamylester. Ausgedehnte Verwendung findet, besonders in Nordamerika, zu Parfürmeriezwecken der Methylester. Zum Vergleich mit diesem wurden einige Ester der p-Cl-m-Kresotinsäure gewonnen und das Gebiet durch Herstellung von zugehörigen Äthersäuren und von Äthersäureestern erweitert.

Um kurz das Resultat vorauszunehmen, sei folgendes erwähnt:

Die Ester haben alle einen auffallend schwachen, aber angenehmen Geruch und zwar steigend mit dem zunehmenden Molekulargewicht. Die ersten beiden sind feste Substanzen, der Propylester schmilzt schon bei 21°. — Die Ätherester sind bis auf die beiden Anfangsglieder, die weiße Substanzen sind, stark lichtbrechende Öle. Sie besitzen alle zusammen keinen Geruch. — Die Äthersäuren sind weiße, feste Substanzen, die ebenfalls keinen Geruch besitzen.

p-Cl-m-Kresotinsäuremethylester.

Dieser Ester wurde analog dem Salicylsäuremethylester[1]) hergestellt. In die Lösung von p-Cl-m-Kresotinsäure in Methyl-

[1]) Cahours, Ann. Chem. 52, 332; 74, 314; Stohmann, Rodatz u. Herzberg, dies. Journ. [2] 36, 363.

alkohol wurde bis zur Sättigung Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Von Zeit zu Zeit wurden Proben mit Wasser versetzt, und sobald keine Kresotinsäure mehr ausfiel, der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft. Da der Ester etwas flüchtig ist, konnten kleine Verluste nicht vermieden werden. Nach und nach scheidet sich ein Öl ab, welches bei Zimmertemperatur fest wird. Die feste Substanz wird, um die letzten Reste der p-Cl-m-Kresotinsäure zu beseitigen, gut mit einer Lösung von Natriumcarbonat verrieben und mit Wasser ausgewaschen. Um die schwachgelb gefärbte Substanz zu reinigen, destilliert man sie mit überhitztem Dampf (100°—105°) über. Sie geht als farbloses Öl über, welches erstarrt. Ihre Farbe ist aber nicht vollkommen weiß, weshalb sie aus Methylalkohol nochmals umkrystallisiert wurde. Fp. 55°. Sie krystallisiert in weißen Blättchen.

Da zum Lösen der p-Cl-m-Kresotinsäure eine ziemlich große Menge Methylalkohol gebraucht wird, der dann unnütz verloren geht, kann man mit bestem Erfolg von einer Suspension der Säure in Methylalkohol ausgehen.

Der reine Körper ist in Petroläther und Benzol leicht löslich, in Ligroin und Methylalkohol ist er kalt schwer, heiß leicht löslich.

0,1086 g gaben 0,2127 g CO_2 und 0,0444 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_9O_3Cl$:		Gefunden:
C	53,86	53,41 %
H	4,49	4,54 „ .

p-Cl-m-Kresotinsäureäthylester.

Äthylalkohol, p-Cl-m-Kresotinsäure und konz. Schwefelsäure im Verhältnis 2:1:1 wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Kresotinsäure nach und nach in Lösung ging. Aus der mit Wasser stark verdünnten Flüssigkeit scheidet sich ein Öl ab, welches erstarrt. Obgleich es wiederholt mit Sodalösung gut verrieben wurde, hatte das erhaltene Produkt keinen konstanten Schmelzpunkt. Um die letzten Reste freier Säure in Lösung zu bringen, schlemmt man den feinverteilten Körper mit Wasser auf, setzt etwas Pyridin zu und erhitzt auf dem

Wasserbade. Der Ester bleibt ungelöst, erstarrt nach dem Erkalten und hat aus 96 prozent. Alkohol umkrystallisiert einen Fp. von 52,5°—53° und krystallisiert in schwach gelb gefärbten Blättchen. Er ist in Petroläther, Äthylalkohol und Ligroin leicht löslich. Die Mutterlauge roch nach Campher und Borneol.

Ein anderer Weg, um den Ester zu reinigen, ist folgender. Man unterwirft den Ester, der von unumgesetzter Säure verunreinigt ist, einer Dampfdestillation. Der Ester geht über. Verwendet man überhitzten Dampf, so geht freie Säure mit über. Fp. 52,5°.

Substanz aus Alkohol umkrystallisiert:

0,0516 g gaben 0,1058 g CO_2 und 0,0232 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3Cl$:		Gefunden:
C	55,94	55,91 %
H	5,12	4,99 „ .

Substanz durch Dampfdestillation gereinigt:

a) 0,0740 g gaben 0,1518 g CO_2 und 0,0287 g H_2O.
b) 0,0915 g gaben 0,1865 g CO_2 und 0,0415 g H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3Cl$:	Gefunden: a)	b)
C	55,94	55,94	55,51 %
H	5,12	4,31	5,03 „ .

p-Cl-m-Kresotinsäurepropylester.

Der Propylester wurde in analoger Weise wie der Äthylester hergestellt und gereinigt. Der Ester wurde im Vakuum bei 18 mm und 168°—170° destilliert, worauf er erstarrte. Fp. 21°. Er krystallisiert in Prismen und hat einen schwachen angenehm aromatischen Geruch. Er ist leicht löslich in Petroläther, Chloroform, Toluol, Benzol, Ligroin, Pyridin, Alkohol und Äther.

0,1542 g gaben 0,3239 g CO_2 und 0,0785 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3Cl$:		Gefunden:
C	57,76	57,30 %
H	5,69	5,65 „ .

Methyläther des p-Cl-m-Kresotinsäuremethylesters. 2-Methoxy-4-methyl-5-Cl-benzoesäuremethylester, $C_6H_2Cl(OCH_3).CH_3.COOCH_3$.

Dieser Ätherester kann auf zwei verschiedenen Wegen erhalten werden: entweder man stellt zuerst die Natriumverbindung des p-Cl-m-Kresotinsäuremethylesters wasserfrei her und erhitzt diese mit Jodmethyl im Einschlußrohr, oder man erwärmt das Natriumsalz der Säure in alkalischer Lösung (NaOH) mit Dimethylsulfat. 4 g Natriumverbindung des p-Cl-m-Kresotinsäuremethylesters, welche mit Hilfe von Natriummethylat und Abdestillieren des Alkohols bis zur Trockne gewonnen wurde, und 2,5 g Jodmethyl (geringer Überschuß) wurden im Einschlußrohr 4,5 Stunden lang auf höchstens 130° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres war nur geringer Druck vorhanden. Nachdem das überschüssige Jodmethyl auf dem Wasserbade abgedampft ist, wird der Rückstand einigemal mit Methylalkohol ausgezogen, um das Öl von dem entstandenen Jodnatrium zu trennen. Bei der Destillation der methylalkoholischen Lösung resultiert ein Öl, welches bei 14 mm und 160° übergeht und bei Zimmertemperatur erstarrt. Wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert hat der Ester einen Fp. von 53°—54° und krystallisiert in schwach gelbgefärbten Nadeln. Ausbeute 2 g.

0,1313 g gaben 0,2690 g CO_2 und 0,0622 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3Cl$:		Gefunden:
C	55,94	55,87 %
H	5,12	5,26 „ .

Methoxy-p-Br-m-kresotinsäuremethylester.

1 g metallisches Natrium, in 30 ccm absolutem Methylalkohol gelöst, 5 g p-Br-m-Kresotinsäure und 18 g Dimethylsulfat[1]) werden in einem Kolben mit Rückflußkühler vereinigt

---

[1]) Literatur über die Verwendung von Dimethylsulfat zur Darstellung von Estern:

Dumas und Péligot (Centralblatt 1835, S. 279) verwendeten zuerst das Dimethylsulfat und stellten mit dessen Hilfe den Benzoesäureester her.

Dimethylsulfat als Alkylierungsmittel auch bei Phenolen anzuwenden haben Ullmann und Wenner (Ber. 33, 2476, D.R.P. 122851) gelehrt.

auf dem Wasserbade erhitzt. Aus der durch viel Wasser verdünnten Lösung scheidet sich ein Öl ab, welches erstarrt. Die abfiltrierte Fällung wird mit Natronlauge in einer Reibschale wiederholt gut verrieben. In Lösung gehen unumgesetzte Säure und Kresotinsäureester. Der zurückbleibende Ätherester wird abfiltriert und gut ausgewaschen. Die alkalischen Mutterlaugen werden gesammelt und weiter verarbeitet (vgl. später). Aus verdünntem Methylalkohol krystallisiert der Ätherester in langen Blättchen. Fp. 45°—46°. Die Ausbeute ist gering. Es bildet sich bei der Behandlung mit Dimethylsulfat vornehmlich nur p-Br-m-Kresotinsäuremethylester, der sich in dem alkalischen Auszug des Niederschlags befindet und mit Säure daraus gefällt werden kann.

Der Ätherester ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin leicht löslich, in Wasser unlöslich bzw. schwer löslich, mit Wasserdampf ist er flüchtig und hat einen angenehmen Geruch.

0,0475 g gaben 0,0801 g CO_2 und 0,0167 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3Br$:		Gefunden:
C	46,35	45,99 %
H	4,28	3,94 „ .

p-Br-m-Kresotinsäuremethylester.

Der alkalische Auszug des vorhergehenden Versuchs wird mit Salzsäure versetzt, wodurch obiger Ester und die nicht umgesetzte Säure ausfallen. Der abfiltrierte Rückstand wird im Mörser mit Sodalösung gut verrieben, wodurch die Säure

---

Wegscheider (Wien. Mon. 23, 383) fand, daß sich die Carboxylgruppen rascher esterifizieren lassen können als phenolisches Hydroxyl, wenn man mit Dimethylsulfat und ungenügender Kalimenge arbeitet.

Graebe (Ann. Chem. 340, 244) fand, daß es oft vorteilhaft ist, die Substanz als feste Salze und wenn möglich als Kalisalze zu verwenden. Die Ausbeuten werden dadurch erheblich vergrößert.

Dimethylsulfat findet in neuerer Zeit eine vielseitige Verwendung (Liebig, Ber. 37, 4036; H. Meyer, Ber. 37, 4144; Werner u. Seybold, Ber. 37, 3658; H. Meyer, Ber. 40, 2430; Kostanecki u. Lampe, Ber. 35, 1669; 41, 1331; Graebe, Ber. 38, 152; Graebe u. Aders, Ann. Chem. 318, 365, 370; Graebe, Ann. Chem. 349, 201; Houben u. Brassert, Ber. 39, 3234, 3236), es hat das teure Jodmethyl sehr stark verdrängt.

in Lösung geht. Der zurückbleibende Ester hat, aus Methylalkohol umkrystallisiert, den Fp. von 48°. Er krystallisiert in weißen glänzenden Nadeln, und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. In kaltem Wasser ist er unlöslich, in heißem wenig, mit Wasserdämpfen ist er flüchtig. Er ist fest, fast geruchlos. — Der Ester läßt sich auch durch Veresterung der Säure in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäuregas erzielen.

0,1234 g gaben 0,1983 g CO_2 und 0,0415 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_9O_3Br$:		Gefunden:
C	44,10	43,83 %
H	3,70	3,76 „ .

Äthoxy-p-Cl-m-kresotinsäuremethylester.

5 g Natrium-p-Cl-m-kresotinsäuremethylester und 3,5 g Äthyljodid werden im Einschlußrohr 4 Stunden lang auf 110° bis 117° erhitzt. Die Umsetzung war nicht vollkommen. Beim Öffnen war geringer Druck im Rohr. Der Inhalt wurde mit Äther und Wasser im Scheidetrichter gut durchgeschüttelt. In Wasser löst sich das entstandene Jodnatrium, sowie die nicht umgesetzte Natriumverbindung des Esters. Die ätherische Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum destilliert. Der reine Körper geht fast farblos bei 11 mm und 170° über und erstarrt. Er wurde in siedendem, ca. 70prozent. Methylalkohol gelöst; Wasser bis zur ersten Trübung zugesetzt und dann abgekühlt, fällt ihn in feinen verfilzten, schwach gelb gefärbten Nädelchen aus. Fp. 54°. Er ist in Methylalkohol, Ligroin, Petroläther, Äther und Chloroform leicht löslich.

0,0770 g gaben 0,1645 g CO_2 und 0,0396 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3Cl$:		Gefunden:
C	57,77	58,26 %
H	5,63	5,71 „ .

Propyloxy-p-Cl-m-kresotinsäuremethylester.

5 g Natriumsalz des p-Cl-m-Kresotinsäuremethylesters wurden mit 3 g Propylbromid im Einschlußrohr 24 Stunden lang auf 125°—135° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Äther

und Wasser ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum bei 24 mm und 188° destilliert. Das Produkt ist ein farbloses Öl.

0,1114 g gaben 0,2422 g CO_2 und 0,0639 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_3Cl$:		Gefunden:
C	59,38	59,29 %
H	6,18	6,37 „ .

Isopropyloxy-p-Cl-m-kresotinsäuremethylester.

5 g Natriumsalz des p-Cl-m-Kresotinsäuremethylesters wurden mit 3,9 g Isopropyljodid im Einschlußrohr 6 Stunden lang auf 140°—150° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwichen größere Gasmengen. Um das Jodnatrium von dem Ätherester zu trennen, wurde der Rohrinhalt mit Äther und Wasser gut durchgeschüttelt. Aus der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung resultierte bei einer fraktionierten Destillation bei 19 mm und 173° ein fast farbloses, stark lichtbrechendes Öl.

0,0838 g gaben 0,1844 g CO_2 und 0,0462 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_3Cl$:		Gefunden:
C	59,38	59,03 %
H	6,18	6,12 „ .

Butyloxy-p-Cl-m-kresotinsäuremethylester.

Nach zehnstündigem Erhitzen des Gemisches aus dem Natriumsalz des p-Cl-m-Kresotinsäuremethylesters und einem Überschuß von normalem Butyljodid im Einschlußrohr auf 140°—150° war die Umsetzung beendet. Der durch Äther gelöste und mit Chlorcalcium getrocknete Ätherester geht im Vakuum von 20 mm bei 194° über. Das erhaltene Produkt ist durch Spuren von Jod schwach gelb gefärbt und ist stark lichtbrechend.

0,0884 g gaben 0,1971 g CO_2 und 0,0525 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{17}O_3Cl$:		Gefunden:
C	60,81	60,81 %
H	6,62	6,59 „ .

Isobutyloxy-p-Cl-m-kresotinsäuremethylester.

Der Einschluß von 5 g Natriumsalz des p-Cl-m-Kresotinsäuremethylesters mit 6 g (theoretisch 3,1 g) Isobutylbromid

ergab selbst nach 24stündigem Erhitzen nur eine teilweise Umsetzung. Der Rohrinhalt wurde mit Äther und Wasser ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum bei 14 mm und 187° destilliert. Das stark lichtbrechende Öl erstarrt nach längerem Stehen zu schönen langen Prismen.

0,1388 g gaben 0,3104 g CO_2 und 0,0914 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_3Cl$:		Gefunden:
C	60,81	60,99 %
H	6,62	7,31 „ .

Isoamyloxy-p-Cl-m-kresotinsäuremetylester.

7 g Natriumsalz des p-Cl-m-Kresotinsäuremethylesters wurden mit 10 g (theoretisch 6,2 g) Isoamyljodid im Einschlußrohr 6 Stunden lang auf 140°—150° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwichen geringe Gasmengen. Der Inhalt wurde mit Äther und Wasser ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum bei 18 mm und 197° destilliert. Das erhaltene, stark lichtbrechende Öl sieht schwach gelb aus.

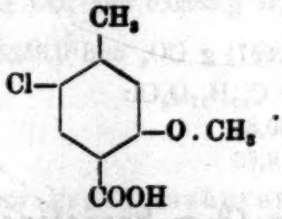
0,1038 g gaben 0,2353 g CO_2 und 0,0690 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{19}O_3Cl$:		Gefunden:
C	62,10	61,82 %
H	7,02	7,38 „ .

p-Cl-m-Kresotinsäureäther.

Die folgende Reihe, die p-Cl-m-Kresotinsäureäther, wurden durch Verseifen der entsprechenden Ätherester mit Natronlauge und Fällen des freien Säureäthers mit Salzsäure gewonnen.

Methoxy-p-Cl-m-kresotinsäure,



Versetzt man den Methyläthermethylester der p-Cl-m-Kresotinsäure mit Natronlauge, so schmilzt der Ätherester, und geht nach und nach in Lösung. Beim Abkühlen scheidet

sich das Natriumsalz des Äthers in Nadeln aus. Versetzt man die heiße Lösung mit Salzsäure im Überschuß und kühlt ab, so krystallisiert die Äthersäure in nadelförmigen Krystallen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert den Fp. 130° haben. Sie gibt mit Eisenchlorid keine Phenolreaktion. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, leichter in heißem. In Alkohol und Äther ist sie leicht löslich und krystallisiert aus Alkohol in Prismen.

Die Salze der Alkalien und des Ammoniums sind in heißem Wasser leicht, in kaltem etwas schwerer löslich. Die Salze vom Calcium, Baryum, Blei und Silber sehen weiß aus und sind schwer löslich. Das gelbe Ferri- und das hellblaue Kupfersalz sind schwer löslich.

0,0870 g gaben 0,1720 g CO_2 und 0,0362 g H_2O.

Berechnet für $C_9H_9O_3Cl$:		Gefunden:
C	53,86	53,92 %
H	4,49	4,65 „ .

Äthoxy-p-Cl-m-kresotinsäure.

Dieser Äther wurde wie der vorhergehende durch Verseifen des entsprechenden Ätheresters gewonnen. Aus heißem Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert er in Nadeln vom Fp. 143°. Er ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich und krystallisiert in Nadeln daraus. Die wäßrige Lösung reagirt sauer und gibt mit Eisenchlorid keine Phenolreaktion. In Äther, Chloroform und Alkohol ist sie leicht löslich, krystallisiert aus letzterem in Blättchen; in Petroläther ist sie schwer löslich, ebenso in kaltem Tetrachlorkohlenstoff. Sie konnte nicht absolut rein erhalten werden; nach wiederholtem Umkrystallisieren sieht sie immer noch schwachgelb aus.

0,0872 g gaben 0,1764 g CO_2 und 0,0394 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{11}O_3Cl$:		Gefunden:
C	55,94	55,17 %
H	5,17	5,06 „ .

Da nur sehr wenig Substanz zur Verfügung stand und sie nach wiederholtem Umkrystallisieren nicht farblos erhalten werden konnte, mußte von einer Wiederholung der Analyse abgesehen werden.

Propyloxy-p-Cl-m-kresotinsäure.

p-Cl-m-Kresotinsäurepropyläthermethylester wird am besten in etwas Alkohol gelöst, konz. Natronlauge zugesetzt und im Kolben am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt. Das Natriumsalz der Säure scheidet sich in langen weißen Nadeln aus. Es wurde in Wasser gelöst und durch Zusatz von Salzsäure die freie Äthersäure gefällt. Aus Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert sie in breiten Prismen vom Fp. 112°. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, in heißem leicht; schon in heißem Wasser schmilzt sie zu einem Öl zusammen und krystallisiert aus ihm in Prismen aus. Leicht löslich ist sie in Alkohol, Äther und Chloroform; in Petroläther ist sie schwer löslich, ebenso in kaltem Tetrachlorkohlenstoff.

0,0726 g gaben 0,1526 g CO_2 und 0,0386 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3Cl$:		Gefunden:
C	57,76	57,32 %
H	5,73	5,95 „ .

Isopropyloxy-p-Cl-m-kresotinsäure.

Der durch Verseifen hergestellte Äther wurde aus Ligroin umkrystallisiert und hat einen Schmelzpunkt von 121°. Er ist in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich und krystallisiert in langen schmalen Prismen daraus. In Alkohol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff ist er leicht löslich, in kaltem Ligroin schwer, in heißem leicht.

0,0780 g gaben 0,1661 g CO_2 und 0,0404 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{13}O_3Cl$:		Gefunden:
C	57,76	58,08 %
H	5,73	5,79 „ .

Butyloxy-p-Cl-m-kresotinsäure.

Dieser Äther krystallisiert aus Ligroin in Nadeln vom Fp. 96,5°. In kaltem Wasser ist er schwer löslich, in heißem leichter. In Äther, Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform ist er leicht löslich, in kaltem Ligroin ist er schwer löslich.

0,0712 g gaben 0,1558 g CO_2 und 0,0404 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{15}O_3Cl$:		Gefunden:
C	59,38	59,68 %
H	6,24	6,35 „ .

Isobutyloxy-p-Cl-m-kresotinsäure.

Selbst nach langem Erhitzen des Ätheresters mit wäßriger Natronlauge ist die Verseifung unvollkommen, was an der geringen Löslichkeit liegt. Um letzten Übelstand aufzuheben, wurde etwas Äthylalkohol als Lösungsmittel zugesetzt. Die Reaktion ging nun schnell von statten. Die mit Salzsäure gefällte Äthersäure wurde mit heißem Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. (Der Rückstand, aus Tetrachlorkohlenstoff umhrystallisiert, hat einen Fp. von 143°, krystallisiert in Nadeln und erwies sich als Äthyläther.) Beim Erkalten scheiden sich Blättchen aus, die von geringen Mengen schwachgelb gefärbter Nadeln verunreinigt sind. Trotz wiederholter fraktionierter Krystallisation konnten beide Körper nicht getrennt werden. Der Fp. wurde einmal mit 117° bestimmt.

Durch den Zusatz von Äthylalkohol ist also zum Teil der Rest des Isobutylalkohols aus der Verbindung verdrängt worden, und es entstand so als Hauptprodukt der Äthyläther vom Fp. 143°.

Isoamyloxy-p-Cl-m-kresotinsäure.

Sie krystallisiert aus Ligroin in Blättchen vom Fp. 94° und ist in kaltem Wasser schwer, etwas leichter in heißem löslich. In Äther, Alkohol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol ist sie leicht löslich; wenig löslich ist sie in Petroläther und in kaltem Ligroin.

0,0702 g gaben 0,1551 g CO_2 und 0,0402 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_3Cl$:		Gefunden:
C	60,82	60,26 %
H	6,68	6,41 „ .

Salicylsäure-1-methyl-6-Cl-phenylester.

Dieser Körper wurde wie folgt dargestellt. Die berechneten Mengen Salicylsäure und p-Cl-m-Kresol wurden in einem großen Reagenzglas gut gemischt, im Ölbad auf 150° erhitzt und dann in Portionen etwas mehr als die berechnete Menge Phosphoroxychlorid zugegeben. Die Reaktion tritt sofort ein. Man hält die Temperatur so lange auf 135°—140°, bis kein Chlorwasserstoff mehr entweicht. Die Phosphorsäure setzt sich am Boden ab. Wird die überstehende Flüssigkeit in viel

Wasser gegossen, so fällt sie als ein weißes Öl zu Boden, welches bald erstarrt. Um die unveränderte Salicylsäure zu lösen, verreibt man die feste Substanz mit Natriumkarbonatlösung. Der nun bleibende Rückstand wird abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und aus fast absolutem Alkohol umkrystallisiert. Beim Erkalten krystallisiert der Körper in feinen Nadeln aus. Fp. 74°. Er ist in kaltem Methylalkohol und Äther leicht, in Wasser unlöslich. — Die Natriumverbindung ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Beim Kochen zersetzt sie sich in p-Cl-m-Kresol und salicylsaures Natrium.

0,1255 g gaben 0,2957 g CO_2 und 0,0505 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3Cl$:		Gefunden:
C	64,00	64,25 %
H	4,19	4,47 „ .

p-Cl-m-Kresotinsäure-1-methyl-6-Cl-phenylester.

Um das Gemisch der berechneten Mengen p-Cl-m-Kresotinsäure und p-Cl-m-Kresol zu schmelzen, mußte auf ca. 190° erhitzt werden. Nachdem die berechnete Menge Phosphoroxychlorid zugesetzt worden ist, läßt man die Temperatur auf 140° sinken. Nach beendeter Reaktion wird die braungelb gefärbte Flüssigkeit in viel kaltes Wasser gegossen, wobei die ölige Substanz zu einer weißen Masse erstarrt. Sie wurde abgesaugt und mit Natriumcarbonatlösung gut verrieben und mit Wasser ausgewaschen. Aus Ligroin und dann aus Methylalkohol umkrystallisiert hat sie einen Fp. von 142° und krystallisiert in mikroskopisch kleinen Nadeln. Sie ist in Äthyl- wie Methylalkohol kalt schwer, in heißem leichter löslich, ebenso in Ligroin. In Aceton ist sie leicht löslich.

0,0910 g gaben 0,1924 g CO_2 und 0,0329 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_3Cl_2$:		Gefunden:
C	57,88	57,66 %
H	3,86	4,01 „ .

p-Cl-m-Kresotinsäurephenylester.

p-Cl-m-Kresotinsäure und Phenol wurden im Ölbad auf 185° erhitzt und Phosphoroxychlorid in Portionen zugesetzt, wonach man die Temperatur auf 160° sinken lassen kann. Nach beendeter Reaktion gießt man das gelb gefärbte Öl in

viel Wasser, worin es bald erstarrt. Es wurde zur Entfernung der noch vorhandenen p-Cl-m-Kresotinsäure mit Sodalösung gut verrieben und mit Wasser ausgewaschen. Aus heißem Methylalkohol krystallisiert der Ester in Nadeln vom Fp. 88°. Er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, Ligroin, Petroläther, Methylalkohol und Chloroform leicht löslich, in heißem Benzol leicht, in kaltem etwas schwerer löslich.

0,1870 g gaben 0,4361 g CO_2 und 0,0704 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3Cl$:		Gefunden:
C	64,00	63,60 %
H	4,19	4,18 „ .

p-Cl-m-Kresotinsäure-β-naphtolester.

Bei 180° wurden die berechneten Mengen p-Cl-m-Kresotinsäure und β-Naphtol im Ölbad geschmolzen und dann die berechnete Menge Phosphoroxychlorid in Portionen zugesetzt. Das entstandene braunrote Öl wird, in Wasser gegossen, fest. Nach der Behandlung mit Natriumcarbonatlösung und gutem Auswaschen mit Wasser wird die Substanz aus Alkohol und nachfolgend noch zweimal aus Aceton umkrystallisiert. Fp. 137,5°. Sie krystallisiert in Prismen. In Methyl- wie Äthylalkohol ist sie kalt schwer, heiß leicht löslich, in Aceton ist sie kalt schon ziemlich leicht löslich.

0,1153 g gaben 0,2933 g CO_2 und 0,0469 g H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{13}O_3Cl$:		Gefunden:
C	69,12	69,37 %
H	4,15	4,51 „ .

Der entsprechende Ester der Salicylsäure[1]) ist bekanntlich unter dem Namen Betol im Handel.

Es war von Interesse, zu sehen, in welcher Zeit unter gleichen Versuchsbedingungen diese neu hergestellten Salole und das bekannte Salol (Salicylsäurephenylester) durch Natronlauge verseift, d. h. gespalten werden. Da die Salole in Wasser schwer bzw. unlöslich sind, wurden sie in 50prozent. Methylalkohol gelöst und durch eine Lösung von Natriummethylalkoholat in Methylalkohol verseift.

Das Natriummethylalkoholat war wie folgt hergestellt:

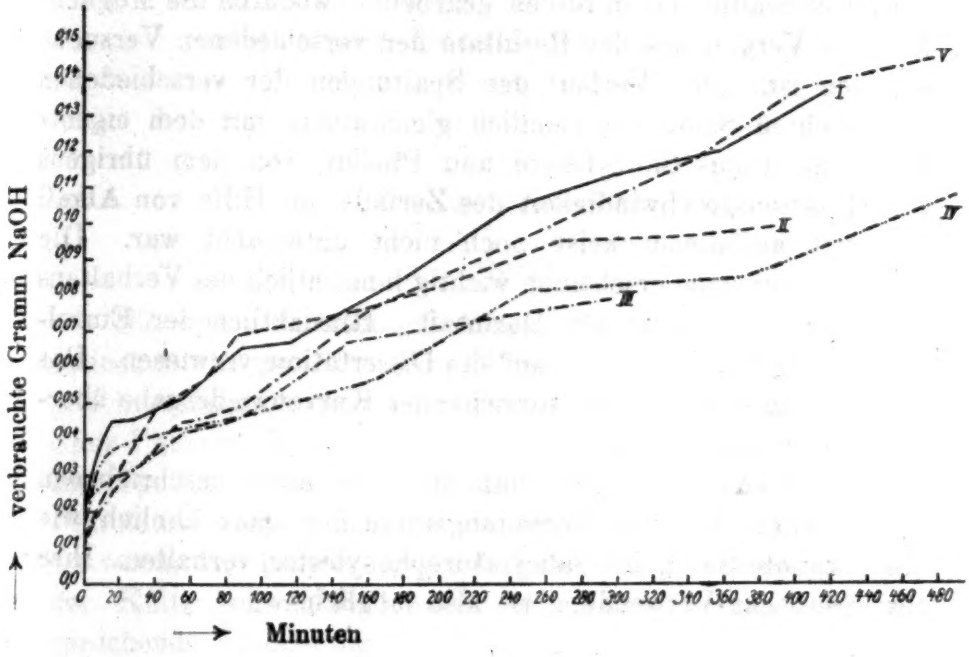
---

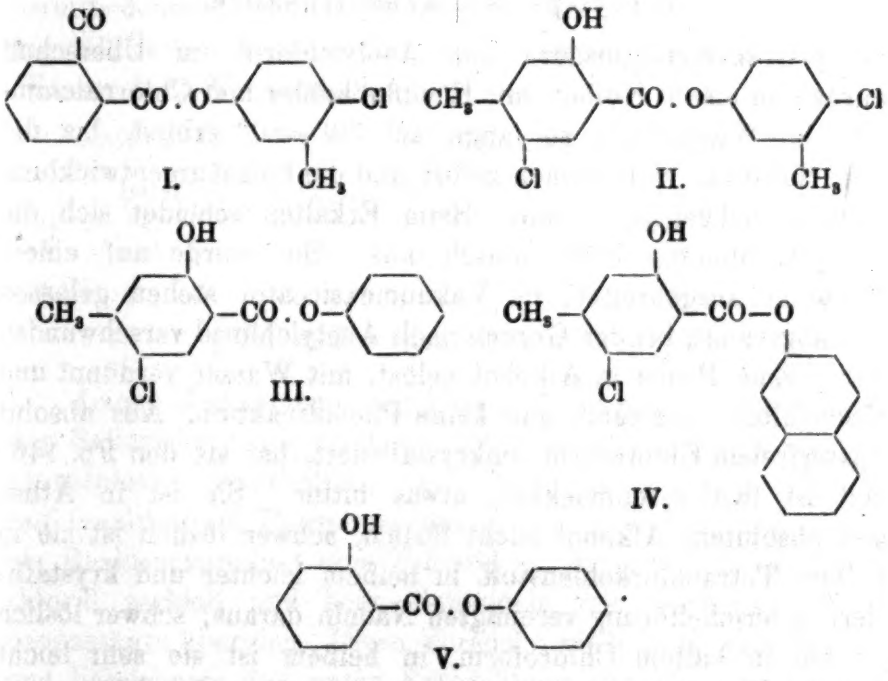
[1]) Friedländer I, S. 238—239; II, S. 136; dies. Journ. [2] 61, 550.

5,8 g metallisches Natrium wurden in 250 ccm Methylalkohol gelöst. Diese Lösung entspricht ungefähr einer $^1/_1$-n Natronlauge. 1 ccm dieser Lauge, mit Wasser verdünnt, verbraucht beim Titrieren mit $^1/_{10}$-n Schwefelsäure 10,3 ccm Lauge, enthält daraus berechnet 0,0412 g NaOH.

$^3/_{1000}$ Mol eines jeden Salols wurden in 250 ccm 50 prozent. Methylalkohol gelöst und die Temperatur bei den Versuchen auf 30° gehalten. Theoretisch würde zum Verseifen von $^3/_{1000}$ Mol 0,12 g NaOH = 2,905 ccm der titrierten Lauge verbraucht werden. Es wurden aber 10 ccm Lauge, ein 3,5facher Überschuß, zugesetzt und gut vermischt. Von Zeit zu Zeit werden 10 ccm dieser Lösung herausgenommen und mit ca. $^1/_{100}$-n H_2SO_4 (Titer: 1060,9 ccm H_2SO_4 entsprechend 0,412 g NaOH oder 1 ccm = 0,0003883 g NaOH) titriert, als Indikator diente Phenolphtalein. Die so zu 10 ccm Lösung verbrauchten Kubikzentimeter Schwefelsäure müssen mit 26 multipliziert werden (250 + 10 ccm). Diese entsprechen dann laut Titer soundsoviel Gramm Ätznatron. Die Differenz der Gramme des zugesetzten und noch vorhandenen ist gleich der Gramme des verbrauchten Ätznatrons.

Bei den nachfolgend beschriebenen Verseifungsversuchen wurde das Fortschreiten der hydrolytischen Spaltung der Salole in Perioden bestimmt. Es ergab sich dabei, daß der Endpunkt der Umsetzung nicht scharf zu erkennen war. Es wurde mehr Alkali verbraucht, als die Theorie für die erhaltene Säuremenge verlangt. Diese Anomalie ließ sich aufklären. Es zeigt sich, daß durch die Bildung von Dinatriumsalz der aus dem angewendeten Salol abgespaltenen Oxycarbonsäure Mehrverbrauch an Alkali eintrat. Während sich die Salicylsäure mit Hilfe von Kongorot oder Phenolphtalein titrimetrisch bestimmen lassen soll, ist dies bei der p-Cl-m-Kresotinsäure sicherlich nicht der Fall. Bei der titrimetrischen Bestimmung dieser Säure ergab sich immer ein Verbrauch an Alkali, der nicht im Verhältnis zur Bildung des Mononatriumsalzes stand. Verschiedene Kontrollversuche bestätigten dies. Es wurde kein geeigneter Indikator gefunden, der den Verbrauch des Alkalis zur Bildung des normalen p-Cl-m-kresotinsauren Natriums anzeigte. Die erhaltenen Werte waren außerdem abhängig von der jeweiligen Ionenkonzentration.





Die durch diese Verhältnisse bedingten Ungenauigkeiten können aber die Erkenntnis des Verlaufs der Spaltungsversuche der Salole nicht trüben. Bei allen Versuchen wurde stets nur unter denselben Bedingungen und unter denselben Konzen-

trationsverhältnissen in Molen gearbeitet, wodurch die Möglichkeit des Vergleiches der Resultate der verschiedenen Versuche gegeben ist. Der Verlauf der Spaltungen der verschiedenen untersuchten Salole ist ziemlich gleichwertig mit dem eigentlichen Salol aus Salicylsäure und Phenol, von dem übrigens die Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls mit Hilfe von Alkali bis jetzt auffallenderweise noch nicht untersucht war. Die Spaltungsversuche erscheinen wichtig hinsichtlich des Verhaltens der Salole im alkalischen Darmsaft. Hinsichtlich der Einzelheiten der Spaltungen sei auf die Dissertation verwiesen. Das Vergleichsmaterial ist in vorstehender Kurvenwiedergabe übersichtlich zusammengestellt.

Die Versuche zeigen, daß sich die oben beschriebenen neuen Salole bei den Verseifungsversuchen ganz ähnlich wie das bekannte Salol, der Salicylsäurephenylester, verhalten. Ihre therapeutische Verwendung ist also möglich.

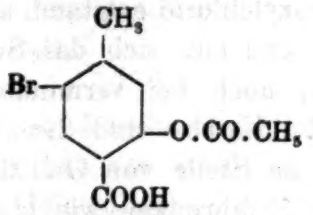
Acetyl-p-Cl-m-kresotinsäure.

p-Cl-m-Kresotinsäure und Acetylchlorid im Überschuß wurden in einem Kolben mit Rückflußkühler und Chlorcalciumrohr im Wasserbade so lange auf 70°—80° erhitzt, bis die feste Substanz vollkommen gelöst und die Salzsäureentwicklung stark zurückgegangen war. Beim Erkalten scheidet sich die Acetylverbindung krystallinisch aus. Sie wurde auf einem Tonteller ausgebreitet, im Vakuumexsiccator stehen gelassen und abgesaugt, bis der Geruch nach Acetylchlorid verschwunden war. Eine Probe in Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und Eisenchlorid zugesetzt, gab keine Phenolreaktion. Aus absolut wasserfreiem Chloroform umkrystallisiert, hat sie den Fp. 146° und ist fast geschmacklos, etwas bitter. Sie ist in Äther und absolutem Alkohol leicht löslich, schwer löslich ist sie in kaltem Tetrachlorkohlenstoff, in heißem leichter und krystallisiert in büschelförmig vereinigten Nadeln daraus; schwer löslich ist sie in kaltem Chloroform, in heißem ist sie sehr leicht löslich. Beim Kochen mit Wasser tritt Zersetzung ein.

0,0929 g gaben 0,1784 g CO_2 und 0,0324 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_9O_4Cl$:		Gefunden:
C	52,51	52,37 %
H	3,93	3,90 „ .

Acetyl-p-Br-m-kresotinsäure,



Sie wurde in analoger Weise wie die Acetyl-p-Cl-m-kresotinsäure hergestellt. Eine Probe der erhaltenen Substanz gab in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid noch eine Spur Phenolreaktion. Aus Chloroform umkrystallisiert, hat sie den Fp. 155°. Leicht löslich ist sie in Äther und Alkohol; in Petroläther und Ligroin ist sie unlöslich, in kaltem Benzol ist sie wenig, in heißem leicht löslich, in Chloroform ist sie in der Kälte schwer löslich, in der Hitze leichter. Die entsprechende Verbindung der p-Cl-m-Kresotinsäure ist in Chloroform bedeutend leichter löslich. Sie ist fast geschmacklos und krystallisiert in weißen Blättchen. Bei längerem Kochen mit Wasser tritt Verseifung ein.

0,0513 g gaben 0,0824 g CO_2 und 0,0146 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_9O_4Br$:		Gefunden:
C	43,97	43,81 %
H	3,32	3,19 „ .

p-Cl-m-Kresotinsäurechlorid.

Lange Zeit ist man vergeblich bemüht gewesen, das Chlorid der Salicylsäure herzustellen. Die ältesten Versuche, Salicylsäurechlorid zu erhalten, hat Chiozza[1]) gemacht. Er ließ auf Gaultheriaöl Phosphorpentachlorid einwirken und erhielt als Reaktionsprodukt eine Flüssigkeit, die sich wie ein Säurechlorid verhielt und beim Behandeln mit Wasser in Chlorbenzoesäure überging. Diese Versuche wiederholte Gerhardt[2]) und bezeichnete das unter Entwicklung von Chlormethyl und Chlorwasserstoff entstehende, nicht destillierte Reaktionsprodukt als Salicylsäurechlorid, weil es mit Wasser Salicylsäure, mit

[1]) Ann. Chem. 83, 317. [2]) Das. 89, 363.

Alkohol Salicylsäureester lieferte. Schon Drion[1]) beobachtete die Reaktion genauer. Er fand, daß bei der Reaktion weniger Phosphoroxylchlorid entstand, als Phosphorpentachlorid gebraucht wurde, und daß sich das Salicylsäurechlorid weder bei gewöhnlichem noch bei vermindertem Druck unzersetzt destillieren lasse. Kolbe und Lautemann[2]) verwendeten zum ersten Male an Stelle von Gaultheriaöl Salicylsäure und machten ähnliche Erfahrungen wie Drion. Nach ihrer Meinung entsteht fast nur Chlorsalicylchlorid neben wenig Salicylchlorid und Chlorsalicyltrichlorid. Schreib[3]) bestätigt die Angaben von Drion in bezug auf die Destillation. Er fand, daß beim Erhitzen auf 260°—270° sich der Retorteninhalt unter starkem Aufschäumen zersetzt. Beilstein[4]) berichtet, daß beim Einwirken von Phosphorpentachlorid auf Chlorsalicylsäure das Chlorid dieser Säure entsteht. Den eigentlichen Verlauf der Reaktion hat Couper[5]) in seiner Arbeit beschrieben. Dieselbe scheint aber längere Zeit in Vergessenheit geraten zu sein. Folgendes sei wörtlich daraus angeführt:

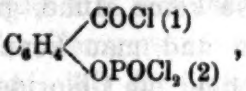
„Läßt man 2 Moleküle Phosphorpentachlorid auf 1 Molekül Gaultheriaöl oder 1 Molekül Salicylsäure einwirken und fraktioniert nach Beendigung der Reaktion, so geht zuerst eine Spur von Phosphoroxychlorid, dann eine beträchtliche Menge Phosphorpentachlorid über und wenn die Temperatur 160° erreicht hat, besteht der Rückstand aus einer schwarzen Flüssigkeit. Bei weiterem Erhitzen steigt die Temperatur rasch auf 285°. Der größte Teil des Produktes geht bei 295° als farblose oder leicht gelb gefärbte Flüssigkeit über, während eine schwarze, beim Erkalten erstarrende Masse zurückleibt. Die bei 290° aufgefangene Flüssigkeit besteht aus dem „Trichlorphosphate de salicyle". Mit Wasser zerlegt es sich in Phosphorsäure, Salicylsäure und Salzsäure."

Diese Resultate hielt Couper für geeignet, Zweifel an der Existenz des von Gerhardt niemals analysierten Salicylsäurechlorids wachzurufen. Anschütz und Moore[6]) haben nun

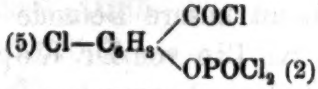
---

[1]) Ann. Chem. **92**, 314. [2]) Das. **115**, 183.
[3]) Ber. **13**, 465.
[4]) Handbuch von Beilstein, 3. Aufl., II, S. 1503.
[5]) Ann. Chem. **109**, 369.
[6]) Das. **228**, 308.

diese Angaben von Couper nachgeprüft und stellten für das „Trichlorphosphate de salicyle“ folgende Formel fest



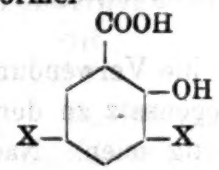
also o-Cl-Carbonylphenyl-o-phosphorsäuredichlorid. Außerdem haben sie auch die Angaben von Beilstein nachgeprüft und gefunden, daß bei der Chlorsalicylsäure ein analoger Körper



entsteht.

Nach diesen Untersuchungen ist also zu ersehen, daß man Salicylsäurechlorid nicht mit Hilfe von Phosphorpentachlorid aus Salicylsäure herstellen kann.

Durch Anschütz[1]) und seine Schüler wurde nun die Beobachtung gemacht, daß gewisse Disubstitutionsprodukte der Salicylsäure von der Formel



bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid glatt in die betreffenden Säurechloride übergehen, ohne daß sich die Hydroxylgruppe mit Phosphoroxychlorid bei der Reaktionstemperatur umsetzt. Als Regel stellen sie fest, daß die o-Oxybenzoesäuren, bei denen die zweite o-Stellung in bezug auf das Phenolhydroxyl substituiert ist, bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid die freien Phenolcarbonsäurechloride geben.

Im Jahre 1900 wurde von der Chemischen Fabrik v. Heyden folgendes Patent[2]) angemeldet: Verfahren zur Herstellung von Carbonsäurechloriden und Anhydriden. In ihm war auch die Darstellung des Salicylsäurechlorids erwähnt, wozu sie p-Toluolsulfonchlorid verwendeten. Eine Bedeutung hat dieses Patent nicht erlangt.

Es schien uns aussichtsvoll, die Synthese von Säurechloriden der Oxycarbonsäuren mit Hilfe von Thionylchlorid zu

[1]) Ber. 30, 222; D.R.P. 89596.
[2]) Winther, Bd. I, S. 60.

erreichen. Die Versuche fielen bei der p-Cl-m-Kresotinsäure und auch bei der Salicylsäure vollkommen positiv aus. Es machte in dieser Weise keine Mühe, große Mengen von Säurechloriden zu gewinnen und man konnte die Hoffnung hegen, auch andere Oxysäuren in die Chloride umzusetzen. Im Laufe dieser Arbeit wurden nun aber folgende Patente von anderer Seite ausgelegt und erteilt und andere Patentanmeldungen über den gleichen Gegenstand und das gleiche Verfahren bekanntgegeben, es waren damit unsere Befunde überholt.

D. R. P. 262883 Kl. 12o von Dr. Kopetschni-Mannheim und Dr. Karczag-Berlin. Ausgegeben am 25. Juli 1913. Der Patentanspruch lautet: Verfahren zur Darstellung von Säurechloriden der Oxysäuren, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Salze von Oxycarbonsäuren, insbesondere neutrale Salicylate, Thionylchlorid, und zwar mehr als $^1/_2$ Molekül Thionylchlorid auf 1 Molekül Oxycarbonsäure, entweder direkt oder bei Gegenwart eines indifferenten Verdünnungsmittels einwirken läßt.

Das Patent schlägt die Verwendung von Salzen der Oxycarbonsäuren vor, im Gegensatz zu der Verwendung der freien Säuren, die weniger günstig seien. Nach unseren Erfahrungen lassen sich die freien Säuren mit bestem Erfolg anwenden.

Weiter wurden folgende Patentanmeldungen bekanntgegeben: Am 19. Juni 1913, Kl. 12o K 49992. Verfahren zur Darstellung von Säurechloriden der Oxysäuren von Kopetschni und Karczag. Am 11. August 1913, Kl. 12q W 38707. Verfahren zur Darstellung von Salicylsäurechlorid, Dr. R. Wolffenstein.

p-Cl-m-Kresotinsäurechlorid.

p-Cl-m-Kresotinsäure und etwas mehr als die berechnete Menge Thionylchlorid wurden im Wasserbad auf ca. 80° erwärmt. Die p-Cl-m-Kresotinsäure geht in kurzer Zeit vollkommen in Lösung. Das überschüssige Thionylchlorid wird abgesaugt. Beim Erkalten erstarrt der Rückstand und krystallisiert in langen weißen Nadeln. Das so erhaltene Produkt wurde zu den weiteren Untersuchungen verwendet.

Ein Teil des Säurechlorids wurde in möglichst wenig siedendem Petroläther gelöst und dieser in eine Kältemischung

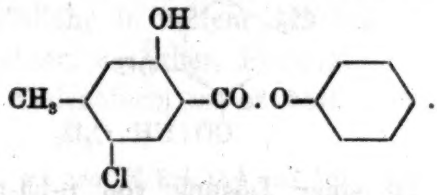
gestellt. In schönen langen Nadeln vom Fp. 48° krystallisiert das Säurechlorid aus. Es läßt sich nicht im Vakuum destillieren; schon bei 50° und 100 mm färbt sich die Flüssigkeit stark braun. Sobald die Temperatur höher steigt, tritt vollkommene Zersetzung ein. An der Luft zersetzt es sich ziemlich schnell, weshalb auch die durchgeführten Analysen nicht gut stimmen.

0,0772 g gaben 0,1348 g CO_2 und 0,0228 g H_2O.
0,0753 g gaben 0,1029 g AgCl.

Berechnet für $C_8H_6O_2Cl_2$:		Gefunden:
C	46,85	47,62 %
H	2,95	3,30 „
Cl	34,61	33,81 „ .

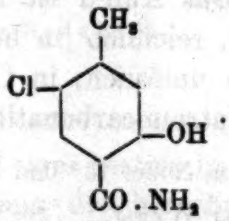
Um die Konstitution vorgenannten Chlorids sicherzustellen, wurden mehrere Reaktionen mit ihm durchgeführt, die nachfolgend beschrieben seien.

p-Cl-m-Kresotinsäurephenylester,



Löst man p-Cl-m-Kresotinsäurechlorid in Äther und setzt Phenol zu, so resultiert nach dem Verdunsten des Äthers ein Körper, der aus Methylalkohol umkrystallisiert in weißen Nadeln vom Fp. 88° krystallisiert. In seinen Eigenschaften gleicht er vollkommen dem Phenylester, der aus p-Cl-m-Kresotinsäure und Phenol mit Hilfe von Phosphorpentachlorid hergertellt wurde.

p-Cl-m-Kresotinsäureamid,



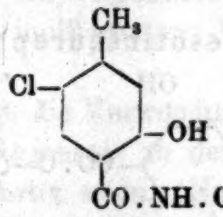
Wird in eine Lösung von p-Cl-m-Kresotinsäurechlorid in Äther getrocknetes Ammoniak im Überschuß eingeleitet, so

scheidet sich ein rötlichgelber Körper aus, der in verdünnter Natronlauge gelöst wurde. Die alkalische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, der ausgefallene Körper abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Der so erhaltene Körper hatte, wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, den Fp. 239°—240°. Er krystallisiert aus heißem Alkohol in weißen Blättchen, in kaltem Alkohol ist er ziemlich löslich, in siedendem sehr leicht; in Wasser, Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol ist er unlöslich bzw. sehr schwer löslich, in Aceton ist er leicht löslich.

0,1161 g gaben 7,4 ccm N bei 16° und 754,5 mm.

Berechnet für $C_8H_8O_2ClN$:		Gefunden:
N	7,55	7,36 %.

p-Cl-m-Kresotinsäureanilid,

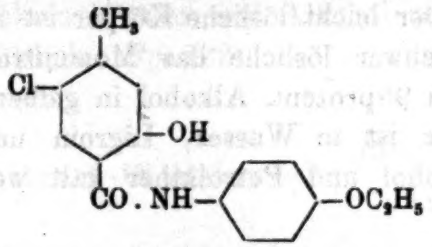


Setzt man zu einer Lösung von p-Cl-m-Kresotinsäurechlorid in Äther tropfenweise Anilin zu, so beginnt die Umsetzung augenblicklich und ein rötlichgelber Körper fällt aus. Es wurde Natronlauge zugefügt und von der ätherischen Lösung getrennt, die selbst nur Anilin enthielt. In der alkalischen Flüssigkeit ist das Natriumsalz des Anilids gelöst. Wird diese wäßrig-alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, so fällt das freie Anilid aus. Es wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Aus Alkohol krystallisiert es in weißen Blättchen vom Fp. 222°. Das Anilid ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, reichlich in heißem löslich; in Äther und Petroläther ist es unlöslich, in Chloroform und Ligroin wenig löslich und in Natriumcarbonatlösung unlöslich.

0,0992 g gaben 4,7 ccm N bei 16° und 761,5 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{12}O_2ClN$:		Gefunden:
N	5,87	5,51 %

p-Cl-m-Kresotinsäure-p-phenetidid,



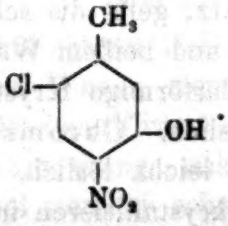
Das Chlorid der p-Cl-m-Kresotinsäure wurde in absolut wasserfreiem Äther gelöst und Phenetidin tropfenweise zugesetzt. Die Körper setzen sich sofort um. Ein rötlichgelber Körper fällt aus. Die ätherische Lösung wurde mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und die beiden Flüssigkeiten getrennt. Die ätherische Lösung enthält nur das überschüssige Phenetidin gelöst. Die alkalische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, der ausgeschiedene Körper abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Aus 96prozent. Alkohol krystallisiert er in weißen Blättchen, Fp. 215°. Er ist in Wasser nicht merklich löslich, in kaltem Alkohol ist er schwer, in heißem etwas leichter, in Äther, Petroläther und Ligroin sehr wenig löslich; in Chloroform ist er kalt unlöslich, heiß wenig löslich.

0,1227 g gaben 4,7 ccm N bei 15° und 758,5 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3ClN$:	Gefunden:
N 4,58	4,46 %.

Zweifelsohne wird die nunmehr feststehende Tatsache der Existenz der Säurechloride der Oxysäuren und deren leichte Darstellung mit Hilfe von Thionylchlorid Veranlassung zu der Gewinnung von physiologisch und therapeutisch benutzbaren Umsetzungsprodukten geben.

4-Nitro-6-Cl-m-kresol,



p-Cl-m-Kresol wird am besten in 80prozent. Essigsäure gelöst und unter Kühlung die berechnete Menge verdünnte Salpetersäure zugesetzt. Es tritt geringe Reaktionswärme auf. Nach einiger Zeit krystallisiert ein Gemisch zweier gelber

Körper aus. Die Trennung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Der leicht lösliche Körper ist 2,4-Dinitro-6-Cl-m-kresol, der schwer lösliche das Mononitroderivat. Dieser krystallisiert aus 96prozent. Alkohol in gelben Blättchen vom Fp. 133,5°. Er ist in Wasser, Ligroin und Äther wenig löslich, in Alkohol und Petroläther kalt wenig, in heißem leicht löslich.

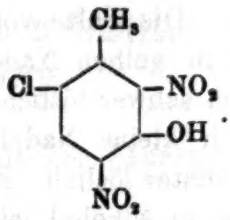
0,1271 g gaben 8,3 ccm N bei 16° und 747 mm.

Berechnet für $C_7H_6O_5ClN$:		Gefunden:
N	7,46	7,45 %.

Das Ammoniumsalz krystallisiert in orangegelben Blättchen, die in Alkohol leicht, in kaltem Wasser schwer und in heißem leicht löslich sind. Es wurde erhalten, indem die Nitroverbindung in Alkohol gelöst, wäßriges Ammoniak zugesetzt und vorsichtig eingedampft wurde, Fp. 146° unter Zersetzung. Das Natriumsalz, eine in schönen roten Nadeln krystallisierende Substanz, fällt aus, wenn man die Nitroverbindung in Alkohol löst und wäßrige Natronlauge zusetzt; sie ist in Alkohol und kaltem Wasser schwer, in heißem leicht löslich. Das Kalisalz, dunkelrot gefärbt, krystallisiert in Blättchen, in Alkohol und Wasser leicht löslich. Baryumsalz ist rot, Blättchen, in Alkohol und kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich. Calciumsalz, orangerote Nadeln, in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich. Quecksilbersalz, schwach braungelb, Blättchen, in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und heißem Wasser leicht löslich. Kupfersalz, hellgrüne Blättchen, in Alkohol wie Wasser wenig löslich. Bleisalz, ziegelrot, in Alkohol und Wasser wenig löslich. Ferrisalz, gelb- dis schwarzbraun, federförmige Krystalle, in Alkohol und heißem Wasser leicht löslich. Aluminiumsalz, gelb, federförmige Krystalle, in Wasser und heißem Alkohol leicht löslich. Chromsalz, hellgrün, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Die Salze von Silber, Gold und Platin krystallisieren in gelben Blättchen. Sie sind in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heißem etwas leichter löslich. Anilinsalz, zitronengelbe Blättchen, in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich. Fp. 134°. p-Toluidinsalz, hellgelbe Blättchen, in Wasser und kaltem Alkohol wenig, in heißem

Alkohol leicht löslich. Fp. 133°. o-Toluidinsalz, hellgelbe Blättchen, in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heißem Alkohol leicht löslich. Fp. 132°.

2,4-Dinitro-p-Cl-m-kresol,



Dampft man die alkoholische Mutterlauge der Mononitroverbindung ein und krystallisiert den Rückstand aus Ligroin um, so erhält man die reine Dinitroverbindung, gelbe Blättchen, Fp. 69°. Denselben Körper erhält man auch, wenn man p-Cl-m-Kresol in Eisessig löst, mit der berechneten Menge verdünnter Salpetersäure versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Verdünnt man mit Wasser, so fällt ein gelber Körper aus, der aus Ligroin umkrystallisiert, den Fp. von 69° hat. Er ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in kaltem Petroläther schwer und in heißem leicht löslich.

0,1640 g gaben 17,1 ccm N bei 15° und 751 mm.

Berechnet für $C_7H_5O_5ClN_2$:		Gefunden:
N	12,04	12,02 %.

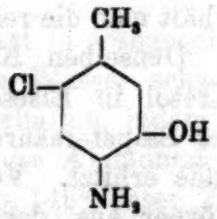
Das Ammoniumsalz erhält man, wenn man die Dinitroverbindung in Alkohol löst, wäßriges Ammoniak zusetzt und etwas eindampft. Krystallisiert in orangenen Nadeln, von 190° an langsame, bei 224° vollkommene Versetzung. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

0,1002 g gaben 14,4 ccm N bei 14° und 758 mm.

Berechnet für $C_7H_5O_5ClN_3$:		Gefunden:
N	16,83	16,80 %.

Natriumsalz, orange, in Alkohol schwer löslich. Kalisalz, orange Nadeln, in Alkohol und Wasser ziemlich leicht löslich. Calciumsalz, goldgelbe Blättchen (Flitter), in Alkohol und Wasser wenig löslich. Baryumsalz, orange, mikroskopisch kleine Nadeln, in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich. Quecksilbersalz, rotbraun, Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Kupfersalz, braun, Nadeln, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Bleisalz, braune Nadeln, in Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich. Ferrisalz,

braune Blättchen, in Wasser wie Alkohol leicht löslich. Aluminiumsalz, braun, Blättchen, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Chromsalz, Blättchen, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die Salze von Silber, Gold und Platin krystallisieren in gelben Nadeln, die in Alkohol leicht, in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Anilinsalz, orangegelbe, mikroskopisch kleine Nadeln, in Wasser wie Alkohol kalt schwer, heiß leichter löslich. Fp. 136°. p-Toluidinsalz, orangegelbe Nadeln, in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich. Fp. 145°. o-Toluidinsalz, orangegelbe Nadeln, in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich. Fp. 78°.

4-Amido-6-Cl-m-kresol, 

Wird 4-Nitro-6-Cl-m-kresol in siedendem Wasser suspendiert und mit Hydrosulfit reduziert, so krystallisiert das Amin beim Abkühlen in feinen weißen Blättchen aus. Sie wurden nochmals aus Wasser umkrystallisiert, Ausbeute 80%. Fp. 143°. Feucht oxydiert es sich sehr leicht und ist deshalb schwachgelb gefärbt. Vollkommen trocken ändert sich seine Farbe nach monatelangem Stehen nicht merklich. In Äther und Alkohol ist es sehr leicht löslich.

0,1272 g gaben 0,2489 g CO_2 und 0,0631 g H_2O.
0,0677 g gaben 5,2 ccm N bei 12° und 752 mm.

Berechnet für C_7H_8OClN:		Gefunden:
C	53,33	53,36 %
H	5,08	5,51 „
N	8,89	8,98 „ .

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

136. Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Theodor Curtius.

XXXI. Abhandlung.

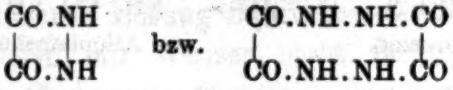
Hydrazide und Azide der Oxalsäure.

[Nach Versuchen von **Karl Hochschwender.**[1])]

Das neutrale Hydrazid der Oxalsäure,

$$NH_2.NH.CO.CO.NH.NH_2,$$

haben Schöfer und Schwan[2]) durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Oxalsäureester dargestellt. Dieses gab mit salpetriger Säure oder Quecksilberoxyd schwerlösliche Produkte, die als das ringförmige, sekundäre Hydrazid der Oxalsäure,



aufgefaßt wurden.[3])

Das schwierig zu bereitende Oxazid[4]),

$$N_3.CO.CO.N_3,$$

zeichnete sich dadurch aus, daß es durch Mittel, die bei den Säureaziden gewöhnlich zu Umlagerungen führen, nicht unter Stickstoffentwicklung umgesetzt werden konnte. Durch Alkohol wurde es gar nicht angegriffen, durch Wasser nur unter Abspaltung von Stickstoffwasserstoff verseift.

Das saure Hydrazid der Oxalsäure, die Hydrazinooxalsäure,

$$NH_2.NH.CO.CO.OH,$$

---

[1]) Karl Hochschwender, „Über Hydrazide und Azide der Oxalsäure". Inaug.-Diss. Heidelberg 1909. Druck von Rössler und Herbert.

[2]) Dies. Journ. [2] **51**, 194 (1895).

[3]) Ebenda S. 195; Curtius, dies. Journ. [2] **52**, 223 (1895).

[4]) Burkhardt, dies. Journ. [2] **58**, 216, 232 (1898).

wurde von Curtius, Darapsky und Müller[1]) bei der Hydrolyse der 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure gewonnen.

Das gemischte Amidhydrazid der Oxalsäure oder das Hydrazid der Oxaminsäure,

$$NH_2.CO.CO.NH.NH_2,$$

wurde zuerst von Kerp und Unger[2]) aus Oxaminsäureäthylester (Oxamäthan) und Hydrazinhydrat dargestellt und „Semioxamazid" genannt wegen seiner dem „Semicarbazid" analogen Zusammensetzung und Verwendbarkeit zur Abscheidung von Aldehyden und Ketonen. Die gleiche Verbindung haben später Curtius, Darapsky und Müller[3]) durch Hydrolyse des 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbonsäureamids zunächst in Form ihres Kondensationsproduktes mit Glyoxylsäureamid erhalten.

Es schien nun interessant, auch das Azid der Oxaminsäure,

$$NH_2.CO.CO.N_3,$$

kennen zu lernen und dasselbe mit dem Carbaminsäureazid, $NH_2.CO.N_3$[4]), zu vergleichen. Während letzteres äußerst beständig ist und z. B. mit Alkohol ebensowenig wie das oben erwähnte Oxazid, $N_3.CO.CO.N_3$, umgelagert werden kann, konnte das Azid der Oxaminsäure in normaler Weise wieder ein Urethan liefern:

$$\underset{\text{Oxaminsäureazid}}{NH_2.CO.CO.N_3} \xrightarrow[-N_2]{+C_2H_5OH} \underset{\text{Allophansäureester}}{NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5}.$$

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die wäßrige Lösung des salzsauren Oxaminsäurehydrazids entsteht auch bei guter Kühlung stets ein Gemisch des erwarteten Azids und des sekundären Hydrazids der Oxaminsäure, die sich durch Behandlung mit kaltem Aceton voneinander trennen lassen; Hydrazidioxamid,

$$NH_2.CO.CO.NH.NH.CO.CO.NH_2,$$

bleibt ungelöst, während Oxaminsäureazid, $NH_2.CO.CO.N_3$, in Lösung geht und daraus mit Petroläther als weißes, krystallinisches Pulver gefällt wird. Auch Curtius und Heidenreich[4]) erhielten bei der Darstellung des Carbaminsäureazids aus dem zugehörigen Hydrazid neben dem ersteren das sekun-

---

[1]) Ber. 40, 1188 (1907). [2]) Ber. 30, 586 (1897).
[3]) Ber. 39, 3482 (1906).
[4]) Dies. Journ. [2] 52, 468 (1895).

däre Hydrazid, $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$, das Hydrazidicarbonamid. Sie erklärten den Vorgang durch die Annahme, daß zunächst ein Molekül Azid gebildet wird, das mit einem Molekül noch unverändertem Hydrazid unter Abspaltung von einem Molekül Stickstoffwasserstoff zusammentritt. In der Tat wurde auch in vorliegendem Falle bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxaminsäurehydrazid namentlich bei gewöhnlicher Temperatur starke Entwicklung von Stickstoffwasserstoff beobachtet:

$$\underset{\text{Azid}}{NH_2.CO.CO.N_3} + \underset{\text{Hydrazid}}{NH_2.NH.CO.CO.NH_2} \xrightarrow{-N_3H} \underset{\text{Hydrazidioxamid}}{NH_2.CO.CO.NH.NH.CO.CO.NH_2}.$$

Läßt man dementsprechend auf 2 Mol. salzsaures Oxaminsäurehydrazid nur 1 Mol. Natriumnitrit einwirken, so entsteht bei gewöhnlicher Temperatur ausschließlich obiges Hydrazidioxamid. Letzteres wurde ferner durch Einwirkung von Jod auf das primäre Hydrazid nach der üblichen Methode erhalten, jedoch in wenig befriedigender Ausbeute.

Hydrazidioxamid verhält sich wie eine ausgesprochene Säure: es löst sich in Soda, Alkalien und Ammoniak. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat ein gelbes Salz, das durch Kochen mit Wasser nicht verändert wird. Bekanntlich wird Hydrazidicarbonamid durch energische Oxydationsmittel in das gelbrote Azodicarbonamid übergeführt.[1]) Versuche, Hydrazidioxamid analog zur entsprechenden Azoverbindung zu oxydieren, schlugen fehl.

Oxaminsäureazid detoniert beim Verreiben und explodiert heftig beim Erwärmen auf 115°. Im Gegensatz zu den meisten Säureaziden löst es sich nur schwer in Äther, am besten in Aceton. Beim Kochen mit Alkohol entsteht unter lebhafter Abgabe von Stickstoff und Umlagerung Allophansäureester, $NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5$. Mit Wasser sollte aus Oxaminsäureazid Carbonyldiharnstoff, $NH_2.CO.NH.CO.NH.CO.NH_2$, entstehen. Beim Behandeln des Azids mit Wasser tritt in der Tat lebhafte Stickstoff- und Kohlensäureentwicklung ein; es gelang jedoch nicht, den Carbonyldiharnstoff von nebenher

[1]) Thiele, Ann. Chem. 271, 129 (1892).

durch Verseifung entstandener Oxaminsäure zu trennen. Beim Erhitzen des Azids mit Aceton, wobei die Feuchtigkeit nicht völlig ausgeschlossen werden konnte, wurde gewöhnlicher Harnstoff erhalten; dieser entsteht offenbar aus der zunächst gebildeten Allophansäure unter einfacher Abspaltung von Kohlensäure:

$$\underset{\text{Azid}}{NH_2.CO.CO.N_3} \xrightarrow[-N_2]{+H_2O} \underset{\text{Allophansäure}}{NH_2.CO.NH.COOH} \xrightarrow{-CO_2} \underset{\text{Harnstoff}}{NH_2.CO.NH_2}.$$

Anilin und p-Toluidin wirken auf Oxaminsäureazid stets unter Stickstoffentwicklung und Umlagerung ein; so lieferte das in Aceton gelöste Azid mit Anilin asym. Phenylbiuret, $NH_2.CO.NH.CO.NH.C_6H_5$, und mit p-Toluidin asym. p-Tolylbiuret, $NH_2.CO.NH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$. Dagegen gab die ätherische Lösung des Azids mit Phenylhydrazin unter Verseifung Oxaminsäurephenylhydrazid, $NH_2.CO.CO.NH.NH.C_6H_5$, neben Stickstoffwasserstoff.

Die neutralen Ester zweibasischer Säuren reagieren mit Hydrazinhydrat im allgemeinen, auch wenn Überschuß an Ester vorhanden, stets so, daß beide Oxalkylgruppen substituiert werden, unter Bildung von Dihydraziden. Nur Terephtalsäureester[1]) und Bisdiazoessigsäureester[2]) lieferten bisher mit Hydrazinhydrat in der Kälte zunächst Esterhydrazide. Wie Stollé[3]) neuerdings gezeigt hat, gibt auch Oxalsäureester mit Hydrazinhydrat bei niedriger Temperatur das zugehörige Esterhydrazid, den Hydrazinooxalester, der freilich vorerst nicht als solcher, sondern in Gestalt seiner Benzalverbindung abgeschieden wurde. Herr Professor Stollé hatte die Freundlichkeit, Herrn Hochschwender die weitere Bearbeitung zu überlassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle verbindlichsten Dank sage.

Man läßt auf einen Überschuß von Oxalester in alkoholischer Lösung Hydrazinhydrat bei nicht über -13^0 einwirken. Eine dabei entstehende geringe Abscheidung von Oxaldihydrazid wird abfiltriert. Nach dem Abdestillieren des Alkohols im

[1]) Davidis, dies. Journ. [2] 54, 78 (1896).
[2]) Curtius u. Rimele, Ber. 41, 3108 (1908).
[3]) Ber. 44, 776 (1911).

Vakuum erhält man auf Zusatz von Äther freien Hydrazinooxalester,

$$NH_2.NH.CO.CO.OC_2H_5,$$

in Form kurzer, dicker Nadeln, die bei 52—53° schmelzen. Das Esterhydrazid hält sich nur einige Zeit unverändert; ein drei Monate altes Präparat roch stark nach Alkohol, war in Wasser schwer löslich geworden und schmolz noch nicht bei 270°. Beim trockenen Erhitzen wird gleichfalls Alkohol abgespalten und ein sehr ähnlicher hochschmelzender Körper gebildet. Geschmolzener Hydrazinooxalester geht mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak in Oxaminsäurehydrazid, $NH_2.NH.CO.CO.NH_2$, über. Mit Benzaldehyd liefert Hydrazinooxalester die bereits von Stollé[1]) beschriebene feste Benzalverbindung,

$$C_6H_5.CH:N.NH.CO.CO.OC_2H_5;$$

mit Aceton dagegen wurde kein krystallinisches Kondensationsprodukt, sondern nur ein dickflüssiger Sirup erhalten.

Ätherische Salzsäure fällt aus einer alkoholischen Lösung des Esterhydrazids glänzende Blättchen des stark hygroskopischen Hydrochlorids, $HCl, NH_2.NH.CO.CO.OC_2H_5$. Dieses liefert mit Natriumnitrit in der Kälte Azidooxalester,

$$N_3.CO.CO.OC_2H_5,$$

als farbloses Öl, das beim Erhitzen lebhaft explodiert; als Nebenprodukt entsteht dabei, ganz wie bei der Darstellung des Oxaminsäureazids aus Oxaminsäurehydrazid, wieder ein sekundäres Hydrazid, der Hydrazidioxalester,

$$C_2H_5O.CO.CO.NH.NH.CO.CO.OC_2H_5.$$

Beim Kochen des Azids mit absolutem Alkohol wird unter Stickstoffentwicklung das erwartete Urethan, Imidodicarbonsäureester, $C_2H_5O.CO.NH.CO.OC_2H_5$, erhalten.

Obiges sekundäres Hydrazid, der Hydrazidioxalester, wurde ferner durch Oxydation des Esterhydrazids in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd sowie durch Erhitzen von Hydrazinooxalester mit Oxalester gewonnen. Beide Methoden eignen sich jedoch weniger zur Darstellung größerer Mengen, da die erste umständlich ist — es entsteht zunächst das unlösliche Quecksilbersalz des sekundären Hydrazids — und beide schlechte Ausbeuten liefern.

---

[1]) Ber. **44**, 776 (1911).

Übersicht über die Hydrazide und Azide der Oxalsäure.

I. Primäre Hydrazide	Salzbildung	Azide	Urethane
$NH_2.NH.CO.CO_2H$ Hydrazinooxalsäure Schmp. über 300°	$HCl, NH_2.NH.CO.CO_2H$ Hydrochlorid Schmp. 128—129°	—	—
$NH_2.CO.CO.NH.NH_2$ Oxaminsäurehydrazid (Semioxamazid) Schmp. 220—221°	$NH_2.CO.CO.NH.NH_2, HCl$ Hydrochlorid Schmp. über 260°	$NH_2.CO.CO.N_3$ Oxaminsäureazid Schmp. 115°	$NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5$ Allophansäureester Schmp. 191°
$NH_2.NH.CO.CO_2C_2H_5$ Hydrazinooxalsäureester Schmp. 52—53°	$HCl, NH_2.NH.CO.CO_2C_2H_5$ Hydrochlorid Schmp. 107—108°	$N_3.CO.CO_2C_2H_5$ Azidooxalester flüssig	$C_2H_5O_2C.NH.CO_2C_2H_5$ Imidodicarbonsäureester Schmp. 49—50°
$NH_2.NH.CO.CO.NH.NH_2$ Oxaldihydrazid Schmp. 235°	$HCl, NH_2.NH.CO.CO.NH.NH_2, HCl$ Hydrochlorid	$N_3.CO.CO.N_3$ Oxazid	—

II. Sekundäre Hydrazide	Salzbildung	Azide	Urethane
$\begin{matrix}NH.CO.CO_2H\\ \vert\\ NH.CO.CO_2H\end{matrix}$, $3H_2O$ Hydrazidioxalsäure Schmp. 126°	Verhält sich wie eine dreibasische Säure	–	–
$\begin{matrix}NH.CO.CO.NH_2\\ \vert\\ NH.CO.CO.NH_2\end{matrix}$ Hydrazidioxamid Schmp. 302—303°	Zeigt das Verhalten einer Säure	–	–
$\begin{matrix}NH.CO.CO_2C_2H_5\\ \vert\\ NH.CO.CO_2C_2H_5\end{matrix}$ Hydrazidioxalester Schmp. 125—126°	Reagiert sauer	–	–

III. Hydrazihydrazid	Salzbildung	Azid	Urethan
$\begin{matrix}NH.CO.CO.NH.NH_2\\ \vert\\ NH.CO.CO.NH.NH_2\end{matrix}$ Hydrazidioxalhydrazid Schmp. über 300°	Gibt mit 2 Mol. HCl unbeständiges Hydrochlorid	$\begin{matrix}NH.CO.CO.N_3\\ \vert\\ NH.CO.CO.N_3\end{matrix}$ Hydrazidioxazid fest	$\begin{matrix}NH.CO.NH.CO_2C_2H_5\\ \vert\\ NH.CO.NH.CO_2C_2H_5\end{matrix}$ Hydrazidicarbondiurethan Schmp. 200,5°

Hydrazidioxalester krystallisiert in feinen, weißen Nadeln, die bei 125—126° schmelzen. Er löst sich sehr leicht in Alkohol und im Gegensatz zu anderen sekundären Hydraziden auch in Wasser, mäßig in heißem Äther und besitzt saure Reaktion. Durch Alkalien wird die Verbindung verseift, durch Ammoniak in das Amid und durch Hydrazinhydrat in das Hydrazid übergeführt. Dagegen gelang es nicht, Hydrazidioxalester wie Hydrazidicarbonester zu der entsprechenden Azoverbindung[1]) zu oxydieren. Hydrazidioxalester zeigt das Verhalten einer einbasischen Säure. Seine wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat unter Zusatz von Ammoniak ein weißes, beständiges Salz; mit Barytwasser entsteht sofort ein gelblichweißer Niederschlag. Auch das aus dem Ester mit konzentriertem Ammoniak gebildete Hydrazidioxamid,

$$NH_2.CO.CO.NH.NH.CO.CO.NH_2,$$

besitzt noch saure Eigenschaften, indem es Ammoniak festhält, das durch Kochen mit Wasser nur schwierig verloren geht.

Beim Behandeln des Hydrazidioxalesters (1 Mol.) mit Natronlauge (3 Mol. NaOH) löst sich die Substanz zunächst auf, dann gesteht das Ganze zu einem dichten Brei eines Natronsalzes. Das mit verdünntem Alkohol ausgewaschene Salz reagierte mit Wasser angefeuchtet stark alkalisch. Die Werte für Natrium lagen zwischen zwei und drei Atomen. Es ist daher anzunehmen, daß bei der Verseifung des Esters ursprünglich drei Atome Natrium eingetreten waren, von denen zwei Carboxylwasserstoff ersetzen und eines in die Hydrazigruppe eingetreten ist, entsprechend der Formel

$$NaO.CO.CO.NH.NNa.CO.CO.ONa,$$

sowie daß das Salz beim Auswaschen mit Wasser stark dissoziiert und einen Teil des Natriums der Hydrazigruppe verliert. Aus der wäßrigen Lösung dieses Salzes fällt auf Zusatz von Salzsäure wasserfreie Hydrazidioxalsäure,

$$HO.CO.CO.NH.NH.CO.CO.OH,$$

vom Schmp. 174—175° krystallinisch aus. Durch Umkrystallisieren aus Wasser sinkt der Schmelzpunkt auf 126°; diese Säure enthält 3 Mol. Krystallwasser und geht schon bei 100°

[1]) Curtius u. Heidenreich, dies. Journ. [2] 52, 478 (1895).

wieder in die wasserfreie Säure über. Die wäßrige Lösung der Säure gibt mit Metallsalzen ohne Zusatz von Ammoniak oder Alkali beständige, schwer lösliche Fällungen.

Durch Hydrazinhydrat wird Hydrazidioxalester in alkoholischer Lösung in das schwer lösliche, hoch schmelzende Hydrazidioxalhydrazid,

$$NH_2.NH.CO.CO.NH.NH.CO.CO.NH.NH_2,$$

übergeführt, das weiter in Form seiner Benzalverbindung,

$$C_6H_5.CH{:}N.NH.CO.CO.NH.NH.CO.CO.NH.N{:}CH.C_6H_5,$$

charakterisiert wurde. Mit salpetriger Säure liefert Hydrazidioxalhydrazid das krystallinische und beim Erhitzen lebhaft explodierende Hydrazidioxazid,

$$N_3.CO.CO.NH.NH.CO.CO.N_3.$$

Das aus diesem mit Alkohol in normaler Weise entstehende Urethan,

$$C_2H_5O.CO.NH.CO.NH.NH.CO.NH.CO.OC_2H_5,$$

vom Schmp. 200,5° wurde bisher nicht analysiert, gab aber bei der Hydrolyse die erwarteten Spaltungsprodukte, Alkohol, Kohlensäure, Ammoniak und Hydrazin und keine Oxalsäure.

Vgl. tabellarische Übersicht S. 420 und 421.

Experimentelles.

Hydrazinsalze der Oxalsäure.

Die Oxalsäure liefert mit Hydrazinhydrat zwei Diammoniumsalze, die auf meine Veranlassung schon vor längerer Zeit Herr v. Hofe im Kieler Universitätslaboratorium dargestellt hat. Die Oxalate des Hydrazins wurden inzwischen auch von Turrentine[1]) beschrieben.

Saures oxalsaures Diammonium, $N_2H_5O.CO.CO.OH$.

5 g Oxalsäure (1 Mol.) werden in Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst und 2 g Hydrazinhydrat (1 Mol.) hinzugefügt. Beim Abkühlen fällt das in kaltem Wasser recht schwer lösliche Salz aus. Man krystallisiert aus heißem Wasser um; bei raschem Erkalten bilden sich kurze, breite, lebhaft glänzende Nadeln, bei langsamem Abkühlen erhält man bis zentimeter-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 577 (1910).

lange, derbe Spieße, die sich zu federartigen Gebilden zusammensetzen. Das Salz schrumpft bei 180° zusammen, ohne zu schmelzen. Es reagiert sauer und entwickelt mit Sodalösung langsam Kohlensäure. Zur Analyse wurde die Substanz im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,2080 g gaben 0,1507 g CO_2 und 0,095 g H_2O.
0,1813 g gaben 35,5 ccm N bei 13° und 757 mm.

Berechnet für $C_2H_6O_4N_2$ (122):		Gefunden:
C	19,67	19,76 %
H	4,92	5,11 „
N	22,95	22,94 „ .

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde das gepulverte Salz mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser 3 Wochen lang unter öfterem Umschütteln bei Kellertemperatur stehen gelassen. Dann wurde die überstehende Lösung vorsichtig abgegossen und eingedampft.

I. 9,5674 g Lösung hinterließen 0,0567 g Salz; 1 Teil Salz löst sich somit in 167,7 Teilen Wasser.
II. 16,4896 g Lösung hinterließen 0,1021 g Salz; 1 Teil Salz löst sich somit in 160,5 Teilen Wasser.

Im Durchschnitt erfordert demnach 1 Teil Salz 164 Teile kaltes Wasser zur Lösung, während 1 Teil Wasser 0,006 Teile Salz zu lösen vermag. Nach Turrentine löst bei 22,5° 1 Teil Wasser 0,02 Teile Salz.

Neutrales oxalsaures Diammonium, $N_2H_5O.CO.CO.ON_2H_5$.

Eine kalt gesättigte wäßrige Lösung von 5 g Oxalsäure (1 Mol.) wird mit etwas mehr als 4 g Hydrazinhydrat (2 Mol.) versetzt und die schwach alkalische Flüssigkeit im Vakuumexsiccator eingedunstet. Erst nach starkem Einengen auf etwa $^1/_4$ des ursprünglichen Volumens scheidet sich das neutrale Salz in feinen Nadeln aus. Diese beginnen beim Erhitzen bei 140° zu erweichen und schmelzen bei 148°. Im Gegensatz zu obigem saurem entwickelt das neutrale Salz mit Sodalösung keine Kohlensäure und ist in Wasser bedeutend leichter löslich. Zur Analyse wurde die Substanz im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0,2108 g gaben 0,1227 g CO_2 und 0,1281 g H_2O.
0,2038 g gaben 64,5 ccm N bei 12° und 740 mm.

Berechnet für $C_3H_{10}O_4N_4$ (154):		Gefunden:
C	15,58	15,87 %
H	6,49	6,80 „
N	36,36	36,41 „

Diacetyl-oxaminsäure-hydrazid, $NH_2.CO.CO.NH.N(CO.CH_3)_2$.

10 g Oxaminsäurehydrazid (Semioxamazid), das nach dem Verfahren von Kerp und Unger[1]) durch Einwirkung einer wäßrig-alkoholischen Hydrazinlösung auf Oxaminsäureäthylester (Oxamäthan) dargestellt war, werden mit 50 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzem Erwärmen geht das Hydrazid in Lösung. Aus der rotbraunen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten eine weiße, dichte Masse ab, welche abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wird. Erhalten 12 g, entsprechend 66% der Theorie.

0,1225 g gaben 0,1736 g CO_2 und 0,0575 g H_2O.
0,1609 g gaben 31,7 ccm N bei 19° und 758 mm.

Berechnet für $C_6H_9O_4N_3$ (187):		Gefunden:
C	38,50	38,65 %
H	4,81	5,26 „
N	22,46	22,60 „ .

Diacetyloxaminsäurehydrazid krystallisiert aus Alkohol in weißen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 184—185° schmelzen. In heißem Wasser ist es ebenfalls löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder ab.

Benzoyl-oxaminsäure-hydrazid, $NH_2.CO.CO.NH.NH.CO.C_6H_5$.

5 g Oxaminsäurehydrazid werden in wäßriger Soda (10 g Na_2CO_3) warm gelöst. Beim Erkalten wieder ausfallende Substanz wird durch ein paar Tropfen Natronlauge in Lösung gebracht. Hierzu werden 15 g Benzoylchlorid unter lebhaftem Turbinieren im Verlauf von 2 Stunden tropfenweise zugegeben und noch 1 Stunde lang weitergerührt. Die ausgefallene weiße Masse wird abgesaugt, mit Wasser mehrmals gewaschen und getrocknet. Gewonnen wurden 7,5 g, entsprechend 75% der

[1]) Ber. 30, 585 (1897).

Theorie. Zur etwaigen Entfernung von Benzoesäure wurde die Masse mit Ligroin ausgekocht. Dieses Rohprodukt schmolz bei 208—209°. Die schwierig zu reinigende Substanz mußte zweimal aus Essigsäureanhydrid, wobei ein geringer Rückstand hinterblieb, und dann noch zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Der Schmelzpunkt lag nun konstant bei 231—232°.

0,0988 g gaben 0,1889 g CO_2 und 0,0411 g H_2O.
0,1902 g gaben 35,0 ccm N bei 24° und 750 mm.

Berechnet für $C_9H_9O_3N_3$ (207):		Gefunden:
C	52,17	52,14 %
H	4,35	4,66 „
N	20,30	20,40 „ .

Benzoyloxaminsäurehydrazid krystallisiert aus Wasser in weißen, feinen Nadeln, die büschelförmig verwachsen sind. Es ist leicht löslich in heißem Wasser, Eisessig und Alkohol, ebenso in Essigsäureanhydrid.

Oxaminsäure-azid, $NH_2.CO.CO.N_3$.

30 g salzsaures Oxaminsäurehydrazid[1]) werden in 50 ccm Wasser aufgeschlämmt und in einer Kältemischung auf — 5° abgekühlt. Unter Turbinieren wird bei derselben Temperatur eine wäßrige Lösung von 15 g Natriumnitrit zugetropft. Es entsteht eine weiße, schaumige Masse, die rasch abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen wird. Dieselbe wird noch feucht mit in Eis gekühltem Aceton (Gesamtmenge 1600 g) in mehreren Portionen ausgezogen, von Ungelöstem filtriert und das klare Filtrat mit der doppelten Menge gekühlten Petroläthers versetzt, tüchtig geschüttelt und 2 Stunden lang in Eis stehen gelassen. Beim Zusatz des Petroläthers tritt eine Trübung ein, die sich bald als feines Pulver zu Boden setzt. Das Produkt wird abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Erhalten wurden 5,6 g, entsprechend 22,8% der Theorie. Nur unter genauer Beobachtung der angegebenen Maßregeln erhält man das Azid ganz rein.

0,1042 g gaben 43,5 ccm N bei 15° und 746 mm.
0,1092 g gaben 47,0 ccm N bei 16° und 738 mm.

[1]) Kerp und Unger, Ber. 30, 586 (1897).

Berechnet für $C_2H_3O_2N_4$ (114):		Gefunden:	
N	49,13	48,71	48,72 %.

Oxaminsäureazid ist wenig löslich in Äther, Wasser, Essigäther, Methyl- und Äthylalkohol. Das beste Lösungsmittel ist Aceton. Aus den Lösungen in Aceton oder in Essigäther wird das Azid durch Zusatz von Petroläther als krystallines Pulver gefällt, das unter dem Mikroskop kleine Nadeln und Täfelchen zeigt. Im Schmelzröhrchen explodierte das Azid bei 115° unter Herausschleudern der Heizflüssigkeit äußerst heftig. Auch beim Verreiben in der Schale detoniert es. Mit Natronlauge wird das Azid leicht verseift; nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure kann man die Stickstoffwasserstoffsäure quantitativ abdestillieren.

Oxaminsäure-azid und Alkohol. Allophansäure-äthylester, $NH_2.CO.NH.CO.OC_2H_5$.

3 g Oxaminsäureazid werden mit 30 ccm absolutem Alkohol auf dem Wasserbad erwärmt. Das Azid löst sich unter Stickstoffentwicklung; beim Erkalten scheiden sich lange, weiße Nadeln vom Schmp. 191° aus. Durch nochmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol wurde der Schmelzpunkt nicht geändert. Die Ausbeute betrug 2,2 g.

0,2356 g gaben 43,6 ccm N bei 16° und 758 mm.
0,1042 g gaben 19,4 ccm N bei 18° und 757 mm.

Berechnet für $C_4H_8O_3N_2$ (132):		Gefunden:	
N	21,21	21,52	21,34 %.

Diese Substanz ist reiner Allophansäureester. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zerfiel derselbe in bekannter Weise in Harnstoff, Kohlensäure und Alkohol.

Oxaminsäure-azid und Wasser.

In einem Kölbchen wurden 4,2 g Oxaminsäureazid in 60 ccm Wasser eingetragen. Das Gefäß wurde mit einer Waschflasche mit Silbernitrat verbunden und das entweichende Gas in eine Meßröhre geleitet. Bei vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbad lösten sich die Krystalle allmählich bei 40° unter starker Gasentwicklung. Es wurde bis 80° weiter erhitzt, bis kein Gas mehr austrat. Nach dem Erkalten betrug die entbundene Gasmenge 650 ccm. In dem Silbernitrat

war nur eine geringe Ausscheidung von Stickstoffsilber zu beobachten. Aus der klaren Lösung fiel nach dem Stehen über Nacht ein geringer, grober, pulvriger Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren und Trocknen bei 289° unter Zersetzung und Braunfärbung schmolz. Das Filtrat davon wurde im Vakuum eingedunstet, der feste, weiße Rückstand mit Wasser aufgenommen und wieder fast zur Trockne eingedampft. Der nunmehr erhaltene Rückstand wurde von der Mutterlauge abgepreßt und schmolz bei 142°. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser stieg der Schmelzpunkt bis auf 205—206°; die Substanz war Oxaminsäure. Die Mutterlauge des Rohproduktes ergab nach dem Eintrocknen geringe Mengen eines festen Körpers vom Schmp. 117°. Analysiert konnte nur die in farblosen Nadeln erhaltene bei 205—206° schmelzende Oxaminsäure werden, von der 0,2 g erhalten wurden, während die anderen Produkte nur ganz geringe Mengen darstellten.

0,1586 g gaben 21,7 ccm N bei 16° und 752 mm.

Berechnet für $C_2H_3O_3N$ (89):		Gefunden:
N	15,75	15,79 %.

5 gr frisch bereitetes und daher noch etwas feuchtes Oxaminsäureazid wurden mit 40 ccm reinem Aceton im Wasserbad auf 30—40° erwärmt, wobei die Substanz sich unter Gasentwicklung löste. Beim Erkalten fielen schöne, weiße Nadeln aus, die bei 131—132° schmolzen. Sie waren in kaltem Wasser mit neutraler Reaktion löslich, ebenso in kaltem Alkohol, dagegen unlöslich in Äther. Dieser Körper ist gewöhnlicher Harnstoff. Mit Salpetersäure wurden auf dem Uhrglas die charakteristischen Krystalle des Nitrates sichtbar. Die Ausbeute betrug 1,6 g. Zur Analyse wurde der Harnstoff aus Aceton umkrystallisiert.

0,0968 g gaben 39,6 ccm N bei 17° und 745,5 mm.

Berechnet für CH_4ON_2 (60):		Gefunden:
N	46,67	46,60 %.

Asym. Phenyl-biuret, $NH_2.CO.NH.CO.NH.C_6H_5$.

3,6 g Oxaminsäureazid werden in kaltem Aceton gelöst, mit 3 g Anilin versetzt und 3 Tage lang stehen gelassen. Dabei ist langsam Stickstoffentwicklung zu beobachten. Nach

dem Abfiltrieren von einer geringen, flockigen Abscheidung fällt aus der stark eingeengten Flüssigkeit ein grobkörniger Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser in schönen, bräunlichen Nadeln und Blättchen vom Schmp. 162—163° gewonnen wurde. Dieser Körper ist asym. Phenylbiuret, das nach neueren Angaben von H. Schiff[1]) bei 167° (korr.) schmilzt.

0,1230 g gaben 24,75 ccm N bei 16° und 766 mm.

Berechnet für $C_8H_9O_2N_3$ (179):		Gefunden:
N	23,46	23,64 %.

Asym. p-Tolyl-biuret, $NH_2.CO.NH.CO.NH.C_6H_4.CH_3$.

1,6 g Oxaminsäureazid wurden in kaltem Aceton gelöst und eine Lösung von 1,6 g p-Toluidin in Aceton hinzugefügt. Die Flüssigkeit entwickelt in der Kälte Stickstoff. Nach dreitägigem Stehen wird der größte Teil des Lösungsmittels abdestilliert, worauf sich nach dem Erkalten ein weißes Pulver abscheidet. Aus viel heißem Wasser umkrystallisiert, bildet das Produkt weiße Nadeln vom Schmp. 191°. Pickard und Carter[2]) geben für asym. p-Tolylbiuret den Schmelzpunkt bei 194° an. Letzterer konnte jedoch mit vorliegendem Produkt durch mehrmaliges Umkrystallisieren nicht erreicht werden.

0,1270 g gaben 23,8 ccm N bei 11° und 744 mm.

Berechnet für $C_9H_{11}O_2N_3$ (193):		Gefunden:
N	21,77	21,87 %.

Oxaminsäure-phenylhydrazid, $NH_2.CO.CO.NH.NH.C_6H_5$.

1,5 g Oxaminsäureazid werden in kaltem Äther gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt. Es fällt sogleich ein hellgelbes Pulver ohne Gasentwicklung aus; auch die Mutterlauge entwickelt bei längerem Stehen kein Gas. Der Niederschlag wird abgesaugt und durch Umkrystallisieren aus heißem Eisessig in Form hellgelber, glänzender Blättchen vom Schmp. 232—233° erhalten. Die Substanz erwies sich als identisch mit dem bereits mehrfach

[1]) Ann. Chem. 352, 79 (1907).
[2]) Journ. Chem. Soc. 79, 844 (1900).

beschriebenen[1]) Oxaminsäurephenylhydrazid. Dem ätherischen Filtrat wurde mit Natronlauge reichlich Stickstoffwasserstoffsäure entzogen, welche nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure überdestilliert wurde und die bekannten Reaktionen zeigte.

0,1200 g gaben 24,4 ccm N bei 15,5° und 754 mm.
0,1838 g gaben 38,6 ccm N bei 21° und 750 mm.

Berechnet für $C_2H_3O_2N_3$ (179):		Gefunden:	
N	23,46	23,57	23,58 % .

Bringt man das Azid in reines Phenylhydrazin, so tritt Verpuffung ein. Der entstehende Körper bildete nach dem Umkrystallisieren aus heißem Eisessig ein gelbes Pulver, das bei 227—228° schmolz. Die Analysen gaben keine scharfen Zahlen.

Hydrazi-diox-amid, $NH_2.CO.CO.NH.NH.CO.CO.NH_2$.

I. Aus Oxaminsäurehydrazid und Jod.

10 g Oxaminsäurehydrazid (1 Mol.) werden mit 24,7 g Jod (2 Mol.) in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad erwärmt. Es tritt Stickstoffentwicklung ein, die etwa nach einer halben Stunde zu Ende ist. Die Lösung wird nicht entfärbt. Das sekundäre Hydrazid setzt sich als schweres Pulver zu Boden. Es wird heiß abgesaugt, zur Entfernung von Jod mit stark verdünnter schwefliger Säure und schließlich mit Wasser gewaschen. Erhalten 2,5 g. Das Produkt wird aus heißem Wasser umkrystallisiert.

II. Aus Oxaminsäurehydrazid und salpetriger Säure.

In 50 ccm Wasser werden 5 g salzsaures Oxaminsäurehydrazid gelöst und bei Zimmertemperatur unter Umrühren 1,2 g Natriumnitrit ($^1/_2$ Mol.) in wäßriger Lösung zugetropft. Es fällt bald ein weißer Niederschlag aus, der nach zweistündigem Turbinieren abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Erhalten 1,7 g, entsprechend 55% der Theorie. Das Produkt wird aus heißem Wasser umkrystallisiert.

---

[1]) Decev, dies. Journ. [2] 48, 79 (1893); Thiele und Schleussner, Ann. Chem. 295, 168 Anm. (1897); Bülow, Ber. 35, 3686 (1902); Pickard, Allen, Bowdler und Carter, Journ. Chem. Soc. 81, 1566 (1902).

I. 0,1558 g gaben 0,1573 g CO_2 und 0,0527 g H_2O.
0,1095 g gaben 30,8 ccm N bei 21° und 757,5 mm.
II. 0,1856 g gaben 0,1873 g CO_2 und 0,0620 g H_2O.
0,1466 g gaben 41,2 ccm N bei 19° und 757,5 mm.

	Berechnet für $C_4H_6O_4N_4$ (174):	Gefunden: I.	II.
C	27,59	27,53	27,52 %
H	3,45	3,79	3,74 „
N	32,18	32,00	32,21 „ .

0,5112 g Substanz gaben, mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 110° erhitzt und mit Benzaldehyd geschüttelt, 0,5832 g Benzaldazin. Das Filtrat, alkalisch gemacht und in Salzsäure destilliert, gab 0,3062 g Chlorammonium.

	Berechnet:	Gefunden:
Benzaldazin	0,6112 g	0,5832 g.
Chlorammonium	0,3145 g	0,3062 g

Hydrazidioxamid löst sich leicht in heißem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in weißen Flocken wieder ab, welche nach dem Absaugen Silberglanz zeigen. Es ist unlöslich in Alkohol und Äther, leicht dagegen in Soda und Alkalien. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat ein beständiges gelbes Salz. Von verdünnten Säuren wird das Amid nicht aufgenommen. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus. Es schmilzt im Paraffinbade bei 302—303° unter Braunfärbung und Zersetzung.

Nach den Angaben von Thiele[1]) für die Oxydation des Hydrazidicarbonamids wurde Hydrazidioxamid wiederholt in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure behandelt. Die Substanz fiel farblos und unverändert wieder aus. In konzentrierter Salpetersäure, der etwas rote rauchende Salpetersäure zugesetzt ist, löst sich Hydrazidioxamid ohne starke Gelbfärbung in der Kälte auf. Bei vorsichtigem Erwärmen beginnt allmählich Gasentwicklung, ohne daß Rotfärbung auch nur vorübergehend eintritt. Die Substanz wird zersetzt und scheidet sich beim Verdünnen der Lösung mit Wasser nicht wieder aus.

Hydrazino-oxalsäure-äthylester, $NH_2.NH.CO.CO.OC_2H_5$.

90 g Oxalsäurediäthylester (von E. Merck, Darmstadt, bezogen) werden mit 50 ccm Alkohol gemischt und in einer

[1]) Ann. Chem. 271, 129 (1892).

Kältemischung von gleichen Teilen Eis und Kochsalz auf — 17° abgekühlt. Unter Rühren wird ein Gemisch von 20 g Hydrazinhydrat und 25 ccm absoluten Alkohols tropfenweise hinzugefügt, ohne daß die Temperatur über — 13° steigt. Es tritt bald eine flockige, weiße Abscheidung von Oxaldihydrazid vom Schmp. 235° ein, die nach dem Eintragen des Hydrazins abgesaugt wird. Ihre Menge beträgt etwa 2 g. Das Filtrat wird im Vakuum bei 30° abdestilliert. Nachdem Alkohol und Wasser fortgegangen sind, hinterbleibt eine dicke Flüssigkeit, in welcher der entstandene Hydrazinooxalester in unverändertem Oxalester noch gelöst ist. Diese wird mit Äther versetzt, bis eben eine Trübung eintritt, und 24 Stunden lang in der Kälte stehen gelassen, worauf sich reichliche Mengen des Hydrazinoesters in Nadelbüscheln abgeschieden haben. Diese werden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Gibt man dagegen zu der Lösung des Hydrazinoesters in Oxalester Äther in großem Überschuß, so erhält man den Hydrazinoester als Öl, das erst in der Kälte zu einer weißen, krystallinen Masse erstarrt. Die Ausbeute beträgt 35 g, entsprechend 66% der Theorie. Die Substanz wurde im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,1278 g gaben 0,1702 g CO_2 und 0,0702 g H_2O.
0,2062 g gaben 39,2 ccm N bei 24° und 758 mm.

Berechnet für $C_4H_8O_3N_2$ (132):		Gefunden:
C	36,36	36,31 %
H	6,06	6,14 „
N	21,22	21,25 „ .

Hydrazinooxalester schmilzt bei 52—53° zu einer klaren Flüssigkeit. Bei 152° entwickelt dieselbe Gasblasen, sie trübt sich, wird fest und schmilzt dann noch nicht bei 300°. Der Ester ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Oxalester und Aceton, unlöslich in Äther. Die Verbindung läßt sich nur einige Zeit aufbewahren. Ein 3 Monate altes Präparat roch stark nach Alkohol, schmolz noch nicht bei 270° und war in Wasser schwer löslich geworden. Es wurde versucht, diesen hochschmelzenden, schwerlöslichen Körper durch Erhitzen einer etwas größeren Menge des Esters auf 150° zu bereiten. Aus dem Rückstande ließ sich aber kein reiner Körper isolieren.

Beim Übergießen von geschmolzenem Hydrazinooxalester

mit der doppelten Menge konzentriertem wäßrigen Ammoniak entstand sogleich eine weiße Masse von Oxaminsäurehydrazid. Dieses zeigte die von Kerp und Unger[1]) angegebenen Eigenschaften.

Benzal-hydrazino-oxalsäure-äthylester, $C_6H_5.CH:N.NH.CO.CO.OC_2H_5$.

2 g Hydrazinooxalester werden in 100 ccm Wasser gelöst und mit der berechneten Menge Benzaldehyd (1,6 g) versetzt. Nach dem Ansäuern mit einem Tropfen Schwefelsäure und kräftigem Schütteln fällt das Kondensationsprodukt in weißen Flocken aus, welche, abgesaugt und im Vakuum getrocknet, bei 133° schmelzen. Benzalhydrazinooxalester krystallisiert aus heißem Alkohol in derben, rautenförmigen, farblosen Krystallen vom Schmp. 133—134°.

0,2470 g gaben 28,5 ccm N bei 24° und 750 mm.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3N_2$ (220):		Gefunden:
N	12,73	12,70 % .

Die Verbindung wurde inzwischen auch von Stollé[2]) kurz beschrieben.

Hydrazino-oxalsäure-äthylester und Aceton.

In 20 ccm reines Aceton wurden 2 g Hydrazinooxalester eingetragen und kurze Zeit auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach längerem Stehen der Lösung im Vakuumexsiccator blieb ein gelber, dicker Sirup zurück, der nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Salzsaurer Hydrazino-oxalsäure-äthylester, $HCl,NH_2.NH.CO.CO.OC_2H_5$.

Eine Lösung von 15 g Hydrazinooxalester in 50 ccm absolutem Alkohol wird in Eis gekühlt und mit der vier- bis fünffachen Menge gekühlter, trockener, ätherischer Salzsäure versetzt. Es tritt zunächst eine Trübung ein, welche sich beim Schütteln und Stehen allmählich als Niederschlag absetzt. Dieser wird abgesaugt, mit kaltem, trockenem Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug 17—18 g, entsprechend 89—94% der Theorie.

[1]) Ber. 30, 585 (1897). [2]) Ber. 44, 776 (1911).

0,3354 g gaben 0,2864 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_9O_3N_3Cl$ (168,5):		Gefunden:
Cl	21,07	21,11 %.

Das Salz schmilzt bei 107—108°. In Wasser ist es spielend löslich, weniger in Alkohol, in Äther dagegen schwer löslich. Es stellt gewöhnlich ein weißes Pulver dar; hin und wieder wurde es auch in Form weißer, glänzender Blättchen gefällt. An der Luft zieht es begierig Wasser an und zerfließt.

Azido-oxalsäure-äthylester, $N_3.CO.CO.OC_2H_5$.

10 g salzsaurer Hydrazinooxalester werden in wenig Wasser gelöst, mit 100 ccm Äther überschichtet und in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz abgekühlt. Unter lebhaftem Umrühren wird dann eine Lösung von 4,1 g Natriumnitrit in 20 ccm Wasser tropfenweise zugegeben. Die Ätherschicht wird abgehoben, mit kaltem Wasser gewaschen und 1 Stunde lang über wenig Chlorcalcium stehen gelassen. Eine Probe der getrockneten Lösung hinterläßt nach dem Verdunsten des Äthers das Azid als farbloses Öl, das beim Erhitzen äußerst heftig explodiert.

Imido-dicarbonsäure-diäthylester, $C_2H_5O.CO.NH.CO.OC_2H_5$.

(Aus Azido-oxalsäure-äthylester).

Die ätherische Lösung von Azidooxalester wird mit der gleichen Menge absolutem Alkohol versetzt, der Äther auf dem Wasserbad langsam abgetrieben und die alkoholische Flüssigkeit dann noch kurze Zeit erwärmt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Nach dem Eindampfen hinterbleibt ein dickflüssiges Öl, das beim Abkühlen zu einer weißen, strahligen Masse erstarrt. Erhalten 2,2 g. Die Krystalle wurden abgepreßt und im Vakuum bei 132—133° unter 12 mm überdestilliert. Der Schmelzpunkt von 49—50° blieb dabei unverändert.

0,1169 g gaben 0,1904 g CO_2 und 0,0742 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{11}O_4N$ (161):		Gefunden:
C	44,72	44,42 %
H	6,83	7,06 „ .

Die gleiche Verbindung wurde auf anderem Wege bereits von Kraft[1]), Wurtz und Henninger[2]) und Diels[3]) dargestellt.

Hydrazi-dioxalsäure-diäthylester,
$C_2H_5O.CO.CO.NH.NH.CO.CO.OC_2H_5$.

I. Versuch zur Darstellung aus Hydrazinooxalester mit Jod.

3 g Hydrazinooxalester wurden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und 3 g Jod allmählich eingetragen. Die braune Farbe verschwand zunächst unter Stickstoffentwicklung. Bei weiterem Zusatz von Jod war noch Stickstoffentwicklung zu beobachten, Entfärbung trat jedoch nicht mehr ein. Schließlich wurde kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und die Flüssigkeit im Vakuumexsiccator eingetrocknet. Es blieb ein brauner Sirup zurück, aus dem das sekundäre Hydrazid bisher nicht isoliert werden konnte.

II. Aus Hydrazinooxalester und Quecksilberoxyd.

In die Lösung von 5 g Hydrazinooxalester in 30 ccm Alkohol werden 16,3 g gelbes Quecksilberoxyd (2 Mol.) nach und nach eingetragen. Es tritt sogleich Stickstoffentwicklung auf. Man schüttelt öfters um und erwärmt nach 24stündigem Stehen im Wasserbade bei 40°, bis kein Stickstoff mehr weggeht. Nach dem Erkalten wird die gleiche Menge Wasser zugefügt und Schwefelwasserstoff unter Umschütteln eingeleitet, bis der gesamte Quecksilberniederschlag in Sulfid umgewandelt ist. Das Filtrat vom Schwefelquecksilber wird auf dem Wasserbade eingedampft. Der dabei zurückbleibende Rückstand erstarrt beim Erkalten, wird im Exsiccator völlig getrocknet und dann mit Äther viermal ausgekocht. Beim Erkalten der ätherischen Lösung fällt Hydrazidioxalester aus in farblosen, dünnen Nadeln vom Schmp. 125—126°. Ausbeute 1 g.

III. Aus Hydrazinooxalester und Oxalester.

7 g Hydrazinooxalester werden in 31 g Oxalester (4 Mol.) gelöst und 7 Stunden lang im Ölbade auf 130—140° erhitzt.

[1]) Ber. 23, 2786 (1890).
[2]) Bull. soc. chim. [2] 44, 30 (1885).
[3]) Ber. 36, 742 (1903).

Von einer geringen Abscheidung wird heiß abgegossen. Die erkaltete Flüssigkeit gesteht nach einiger Zeit zur festen Masse, die durch Abpressen sorgfältig von Oxalester befreit und getrocknet wird. Dieses Rohprodukt, von dem 4,5 g erhalten wurden, beginnt beim Schmelzpunkt der reinen Substanz, 125°, nur zu sintern und schmilzt gänzlich erst bei 170°. Das Produkt wird viermal mit Äther ausgekocht; aus der ätherischen Lösung fällt beim Erkalten der reine Ester in feinen Nadeln vom Schmp. 125—126° aus. Erhalten 1,5 g.

Der in Äther unlösliche beträchtliche Rückstand wird von heißem Wasser aufgenommen. Beim Erkalten scheidet sich ein krystallinisches Pulver ab, das bei 190° schmolz, aber keine einheitliche Substanz darstellte.

IV. Aus Hydrazinooxalester und salpetriger Säure.

Als Nebenprodukt wurde Hydrazidioxalester zuerst bei der Darstellung des Azidooxalesters aus Hydrazinooxalester auf folgende Weise erhalten: Die nach dem Abheben der ätherischen Azidlösung zurückbleibende wäßrige Flüssigkeit wurde mit feingepulvertem Ammonsulfat ausgesalzen und mit Chloroform geschüttelt. Der Chloroformauszug wurde mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und Ligroin bis zur dauernden Trübung zugesetzt. Nach kurzer Zeit entstand eine Fällung von Hydrazidioxalester in Form feiner Nädelchen vom Schmp. 125—126°.

Zur Darstellung von Hydrazidioxalester allein verfährt man am besten folgendermaßen: 20 g salzsaurer Hydrazinooxalester werden in 50 ccm Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur unter Rühren 4,1 g Natriumnitrit ($^1/_2$ Mol.) in 20 ccm Wasser tropfenweise zugegeben. Schon bevor alles Natriumnitrit eingetragen ist, tritt eine geringe Abscheidung des Hydrazidioxalesters in Gestalt einer weißen, leichten Masse ein. Nach Zusatz des Nitrits wird noch eine Stunde lang weiter turbiniert und dann mit Chloroform ausgeschüttelt, ohne den Niederschlag abzufiltrieren. Die wäßrige Lösung wird im Scheidetrichter mit feingepulvertem Ammonsulfat bis zur Sättigung versetzt und nochmals wiederholt mit im ganzen 200 g Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung wird nach zweimaligem Waschen mit Wasser mit Chlorcalcium getrocknet.

Auf Zusatz von Ligroin bis zur dauernden Trübung fällt der Ester nach und nach in feinen Nädelchen aus. Nach mehrstündigem Stehen wird abgesaugt und im Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Ausbeute: 6 g. Das Filtrat enthält keine wesentlichen Substanzmengen mehr. Der so erhaltene Ester zeigte sofort den Schmelzpunkt der reinen Substanz 125°.

0,1097 g (Darstellung IV) gaben 0,1673 g CO_2 und 0,0530 g H_2O.
0,1974 g (Darstellung II) gaben 21,2 ccm N bei 18° und 750 mm.

Berechnet für $C_8H_{12}O_6N_2$ (232):		Gefunden:
C	41,38	41,58 %
H	5,17	5,38 „
N	12,07	12,24 „ .

Hydrazidioxalester krystallisiert aus heißem Äther in doppelbrechenden Nadeln, die parallel zur Längsachse auslöschen. Er ist schon in der Kälte leicht löslich in Wasser und in Alkohol, mäßig leicht in warmem Äther. Der Ester reagiert sauer und gibt mit Silbernitrat auf Zusatz von wenig Ammoniak ein weißes, beständiges Salz. Mit Barytwasser gibt die wäßrige Lösung einen gelblichweißen Niederschlag.

Umwandlung in Hydrazidioxamid. Hydrazidioxalester wird mit konzentriertem Ammoniak verrieben und die Masse im Vakuum eingetrocknet. Das Produkt wurde zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert und zeigte danach die S. 431 beschriebenen Eigenschaften des Hydrazidioxamids.

0,0869 g gaben 25,1 ccm N bei 22° und 756 mm.
0,1638 g gaben 46,5 ccm N bei 18° und 755 mm.

Berechnet für $C_4H_6O_4N_4$ (174):		Gefunden:	
N	32,18	32,43	32,29 % .

Hydrazi-dioxalsäure, $HO.CO.CO.NH.NH.CO.CO.OH, 3H_2O$.

4 g Hydrazidioxalester werden mit 2,1 g Natriumhydroxyd (3 Mol.), das in 20 ccm Wasser gelöst ist, übergossen. Es tritt zunächst Lösung ein, dann gesteht die Masse alsbald zu einem dicken, weißen Brei, der nach dem Durchkneten abgesaugt und scharf abgepreßt wird. Man wäscht mehrmals mit 50 prozent. Alkohol aus und schließlich mit Äther nach. Ausbeute: 3,5 g.

0,2992 g gaben 0,2234 g Na_2SO_4.
0,2876 g gaben 0,2164 g Na_2SO_4.

Ber. für $C_4H_2O_6N_2Na_2$ (220):		$C_4HO_6N_2Na_3$ (242):	Gef.:
Na	20,91	28,51	24,21; 24,40 %.

Das trockene Salz zeigt beim Anfeuchten stark alkalische Reaktion. Aus seiner Lösung in möglichst wenig heißem Wasser tritt in der Kälte keine Abscheidung ein. Ebensowenig auf Zusatz von Essigsäure bis zur sauren Reaktion. Beim Ansäuern der Lösung mit verdünnter Salzsäure dagegen schied sich allmählich ein krystallinischer Niederschlag ab, der abgesaugt und mit Eiswasser ausgewaschen ward. Die so erhaltene Substanz zersetzte sich unter Gasentwicklung bei 174—175° ohne zu schmelzen und stellt wasserfreie Hydrazidioxalsäure dar. Durch Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurden wasserhelle, kurze Nadeln und Blättchen erhalten. Diese schmolzen bei 126°, worauf die Masse bei 170° wieder fest wurde und bei 280° nicht mehr zum Schmelzen gebracht werden konnte. Die Säure vom Schmp. 126° enthielt drei Moleküle Krystallwasser und gab bei der Analyse folgende Zahlen.

0,1299 g gaben 0,0994 g CO_2 und 0,0519 g H_2O.
0,1694 g gaben 18,0 ccm N bei 12° und 748 mm.
0,2750 g verloren im Toluolbade 0,0636 g H_2O.

Berechnet für $C_4H_4O_6N_2, 3H_2O$ (230):		Gefunden:
C	20,87	20,87 %
H	4,35	4,48 „
N	12,17	12,35 „
H_2O	23,48	23,13 „.

Nach dem Abtreiben des Krystallwassers stellte die Substanz ein weißes Pulver dar, das sich gleich dem durch Fällung mit Salzsäure aus dem Natronsalz erhaltenen ursprünglichen Produkt bei 174—175° zersetzte, ohne zu schmelzen.

0,1567 g entwässerte Säure gaben 21,4 ccm N bei 12° und 760 mm.

Berechnet für $C_4H_4O_6N_2$ (176):		Gefunden:
N	15,91	16,21 %.

Durch Umkrystallisieren der entwässerten Säure aus heißem Wasser wurden wieder die farblosen Täfelchen der wasserhaltigen Säure gewonnen vom Schmp. 126°.

Die wäßrige Lösung der Hydrazidioxalsäure reagiert stark sauer und gibt mit Metallsalzen unmittelbar unlösliche Fällungen. So entstehen mit Silbernitrat und Bleiacetat beständige, weiße Niederschläge, mit Kupfervitriol eine grüne

Fällung, die in Ammoniak mit grüner Farbe löslich ist; Chlorcalcium gibt erst nach Zusatz von Ammoniak eine weiße, gallertartige Fällung.

Versetzt man Hydrazidioxalester mit nur 2 Mol. Natriumhydroxyd — zu diesem Zwecke wurde 1,0 g Natriumhydroxyd in 15 ccm Wasser gelöst und damit 3 g Hydrazidioxalester übergossen —, so löst sich der Ester mit blaßroter Farbe auf. Durch Ansäuern mit verdünnter Salzsäure tritt aber keine Fällung von Hydrazidioxalsäure ein. Wurde die Flüssigkeit nunmehr mit Natronlauge im Überschuß versetzt, so fiel das oben beschriebene natriumreiche Salz als dichter, flockiger Niederschlag aus. Dieser wurde, wie angegeben, wit wäßrigem Alkohol gewaschen und gab mit verdünnter Salzsäure wasserfreie Hydrazidioxalsäure.

Hydrazi-dioxalsäure-dihydrazid, $NH_2.NH.CO.CO.NH.NH.CO.CO.NH.NH_2$.

4,0 g Hydrazidioxalester werden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und nach und nach in eine Lösung von 2 g Hydrazinhydrat in 300 ccm absolutem Alkohol eingetragen. Bei jeder Zugabe des Esters fällt ein weißer Niederschlag, der nach Beendigung des Eintragens das Gefäß mit einer dichten Gallerte erfüllt. Man erhitzt noch 1 Stunde lang auf dem Wasserbad, wobei die Masse pulvrig wird. Nach dem Absaugen und Trocknen beträgt die Ausbeute 3,5—4 g. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser erhält man bei langsamem Abkühlen schöne, farblose, zentimeterlange, dünne Nadeln, die bei 300° noch nicht schmelzen.

0,1153 g gaben 0,0998 g CO_2 und 0,0419 g H_2O.
0,1127 g gaben 40,0 ccm N bei 14° und 752 mm.

Berechnet für $C_4H_6O_4N_6$ (204):		Gefunden:
C	23,53	23,62 %
H	3,92	4,04 „
N	41,18	41,31 „ .

Hydrazidioxalhydrazid reagiert neutral. Es ist in Alkohol unlöslich; ebenso in kaltem Wasser. Löslich in kalter, verdünnter Salzsäure.

Salzsaures Hydrazidioxalhydrazid. Scheidet sich aus der Lösung des Hydrazids in verdünnter Salzsäure auf Zusatz

von konzentrierter Salzsäure aus und enthält nach dem Trocknen im Vakuum nahezu 2 Moleküle Salzsäure. Das getrocknete Salz ist aber in kaltem Wasser nicht mehr völlig löslich. Erst auf Zusatz von ziemlich reichlich Salzsäure löst es sich wieder auf. Beim Eindunsten dieser Lösung entsteht wieder das nur teilweise lösliche Salz. Die Halogenbestimmungen wurden mit zwei Proben verschiedener Darstellung ausgeführt.

0,3245 g gaben 0,3174 g AgCl.
0,3858 g gaben 0,3724 g AgCl.

Berechnet für $C_4H_8O_4N_6$, 2 HCl (277):		Gefunden:	
Cl	25,63	24,18	23,87 %.

Hydrazidioxalhydrazid löst sich auch in verdünnter Salpetersäure zunächst auf, nach kurzer Zeit entsteht spontan eine krystallinische Fällung. Dieses Nitrat wurde nicht näher untersucht.

Dibenzal-hydrazi-dioxalsäure-dihydrazid, $C_6H_5.CH{:}N.NH.CO.CO.NH.NH.CO.CO.NH.N{:}CH.C_6H_5$.

0,5 g Hydrazidioxalhydrazid werden in 300 ccm Wasser unter Zusatz von so viel Salzsäure als nötig in Lösung gebracht und mit der berechneten Menge Benzaldehyd (0,6 g) einige Zeit geschüttelt. Der pulvrige Niederschlag wird abgesaugt und, da er in allen Mitteln unlöslich ist, mit Alkohol ausgekocht, abgesaugt und getrocknet. Erhalten 0,8 g. Die Substanz bildet ein weißes, mikrokrystallinisches Pulver, welches bei 300° noch nicht schmilzt.

0,1890 g gaben 37,0 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}O_4N_6$ (380):		Gefunden:
N	22,10	22,26 %.

Hydrazi-dioxalsäure-diazid, $N_3.CO.CO.NH.NH.CO.CO.N_3$.

1,3 g Hydrazidioxalhydrazid werden mit der auf 2 Mol. Salzsäure berechneten Menge $^1/_2$ n-Salzsäure (25,5 ccm) versetzt und tropfenweise so viel konzentrierte Salzsäure zugefügt, bis eben Lösung erfolgt. Die Lösung wird mit Äther überschichtet, in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz gekühlt und unter Turbinieren eine konzentrierte wäßrige Lösung von 1 g Natriumnitrit tropfenweise zugegeben. In der wäßrigen

Schicht zeigt sich bald eine geringe, gelatinöse Ausscheidung, die wahrscheinlich das sekundäre Hydrazid darstellt. Ohne dieses abzufiltrieren, wird die ätherische Schicht abgehoben, mit Chlorcalcium kurze Zeit geschüttelt und der Äther im Vakuum schnell verdunstet. Das Azid bleibt als weißes Pulver zurück, das auf dem Spatel in der Flamme detoniert.

Hydrazi-dioxalsäure-diazid und Alkohol.

Hydrazidioxazid löst sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit absolutem Alkohol unter Stickstoffentwicklung auf. Beim Eindampfen hinterbleibt eine weiße, krystalline Masse, die bei 200,5° schmilzt. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol werden wasserhelle, kleine, rhombische Täfelchen, die jedoch nicht überall ausgebildet sind, erhalten vom gleichen Schmelzpunkt. Auch in heißem Wasser ist die Substanz löslich und fällt beim Abkühlen in farblosen, rhombischen Blättchen und vierseitigen Pyramiden wieder aus.

Das Produkt wurde mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt. In einer Vorlage mit Kalkwasser trat starker Niederschlag von kohlensaurem Kalk auf. Die schwefelsaure Lösung wurde dann mit viel Wasser verdünnt und mit Benzaldehyd ausgeschüttelt. Die gelblichweiße Abscheidung wurde abgesaugt und aus Äther umkrystallisiert. Die Krystalle zeigten den Schmp. 93° und die Eigenschaften des Benzaldazins. Das Filtrat wurde nunmehr von Benzaldehyd und Benzoesäure durch Ausschütteln mit Äther befreit und dann stark eingeengt. Nach Versetzen mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion wurde die Flüssigkeit gekocht und das Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Nach dem Eindampfen der letzteren wurde ein Rückstand von Salmiak erhalten. Die rückständige alkalische Flüssigkeit wurde mit Essigsäure wieder sauer gemacht und mit Chlorcalcium auf Oxalsäure geprüft; es trat keine Fällung ein.

Nach diesem Verhalten stellt obige Substanz das erwartete Hydrazidiurethan,

$$C_2H_5O.CO.NH.CO.NH.NH.CO.NH.CO.OC_2H_5,$$

dar. Dieses konnte aus Mangel an Material bis jetzt nicht näher untersucht werden.

Die Ölhärtung ohne Überdruck unter Verwendung von Nickel und seinen Verbindungen als Katalysatoren;

von

W. Siegmund und W. Suida.

[Aus dem Laboratorium für chemische Technologie organischer Stoffe an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.]

In der Industrie der Öle und jener der Verarbeitung von Ölen spielen seit wenigen Jahren die sogenannten Härtungsverfahren, welche die Überführung der flüssigen Öle in mehr oder weniger feste Fette bezwecken, eine wichtige Rolle. Alle diese verschiedenen Härtungsverfahren basieren auf der von Sabatier und Senderens aufgefundenen Tatsache, daß sich elementarer Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren bei relativ niedriger Temperatur und ebensolchen und sogar gewöhnlichem Druck an olefinische Bindungen organischer Körper unter Bildung gesättigter Körper anlagern läßt. Im wesentlichen sind die verschiedenen Verfahren, welche zur Durchführung der Härtung von Ölen nach dem angegebenen Prinzip vorgeschlagen worden sind, nur verschieden in der Wahl der als Katalysator dienenden Substanz. Während Sabatier und Senderens metallisches Nickel vorschlugen, benützten Bedford-Erdmann-Williams Nickeloxyde, die österr. Patentanmeldung A 4351/12 Nickelcarbonate und Wimmer-Higgins organische Nickelsalze, besonders Nickelformiat. Diese verschiedenen Verfahren sind patentiert worden bzw. sind sie zu Patenten vorgeschlagen und es erscheint bei der Wichtigkeit des zugrunde liegenden Verfahrens begreiflich, daß sich Patentstreitigkeiten ergaben, zu deren entscheidenden Austragung rein wissenschaftliche Versuche ausgeführt werden mußten, zunächst um zu entscheiden, welcher Natur der eigentliche Wasserstoffüberträger (Katalysator) ist, und

welcher Katalysator vom wirtschaftlichen Standpunkt aus der geeignetste ist.

Von industrieller Seite angeregt haben wir es nun im Laufe des Vorjahres unternommen, derartige Versuche auszuführen und soll diese Abhandlung über die Art der durchgeführten Untersuchung und über die gewonnenen Resultate berichten.

Um stets vergleichbare Resultate zu erzielen, wurden die Versuche in der gleichen Apparatur meist mit einem Öle, mit Wasserstoff stets gleicher Provenienz in möglichst gleicher Art, nur mit verschiedenen Katalysatoren vorgenommen und nur dann noch andere Öle herangezogen, wenn ein spezielles Interesse vorlag.

Es liegen bereits über den gleichen Gegenstand mehrere Publikationen vor, so von Ipatiew[1]), Bedford-Erdmann[2]), Meigen und Bartels[3]), G. Agde[4]), Normann und Pungs.[5])

Trotzdem erscheint es uns von allgemeinerem Interesse, unsere Erfahrungen auf diesem Gebiete mitzuteilen, da die zu denselben führenden Versuche umfassender waren und vergleichbarere Resultate erzielten.

1. Die Apparatur.

Zur Durchführung der Härtungsversuche wurden prinzipiell nur Gefäße aus demselben Glase von einer Form, wie sie von Bedford und Erdmann[6]) beschrieben worden ist, verwendet. Es wurde absichtlich jedes Metall vermieden, da es mehr als wahrscheinlich ist, daß ein solches beim Härten mit Nickel, dessen Oxyden oder Salzen mit eine Rolle spielt. Der Kolben, dessen Fassungsraum ungefähr einen Liter betrug, wurde in ein durch einen großen Bunsenbrenner erhitztes Ölbad ein-

[1]) Ber. **37**, 2961 (1904); **40**, 1270, 1281 (1907); **41**, 991, 993, 996, 1001 (1908); **42**, 2089, 2092, 2097 (1909); **43**, 3387, 3546 (1910); **44**, 3459, 3461 (1911).

[2]) Dies. Journ. [2] **87**, 425 (1913).

[3]) Dies. Journ. [2] **89**, 290 (1914).

[4]) Inaug.-Diss. der Universität Halle-Wittenberg.

[5]) Chem. Ztg. **39**, 29, 41 (1915).

[6]) Dies. Journ. [2] **87**, 429 (1913).

gesenkt. Auf den Kolbenhals wurde mittels eines Korkes ein nicht zu enges, umgebogenes Glasrohr zur Ableitung des Wasserstoffes aufgesetzt. Das Gaszuleitungsrohr war direkt, ohne zwischen geschaltete Waschflaschen, durch einen Schlauch mit der Wasserstoffbombe verbunden. Zur Einhaltung der jeweils richtigen Temperatur diente ein Thermometer im Kolben, und eines, das in das Ölbad eingesenkt war. Die Stärke des Wasserstoffstromes wurde durch ein geeichtes Reduzierventil reguliert.

2. Die verwendeten Materialien.

Die verwendeten Öle waren folgende:

A. Ein Leinöl mit der Jodzahl 176,2 und der Säurezahl 6,07.

B. Ein Leinöl mit der Jodzahl 170,5 und der Säurezahl 3,58.

C. Ein Cottonöl, das zur Entfernung der Aldehyde 6 Stunden lang im Vakuum bei 150°—160° mit Wasserdampf behandelt, und zum Trocknen im Vakuum 2 Stunden lang bei 140°—150° unter Wasserstoffeinleiten erhitzt wurde. Jodzahl 99,2, Säurezahl 0,32.

D. Ein Cottonöl mit der Jodzahl 105,8 und der Säurezahl 0,89.

E. Ein Rüböl mit der Jodzahl 101,9 und der Säurezahl 6,61.

F. Ein Sesamöl mit der Jodzahl 102,25 und der Säurezahl 3,44.

Der benutzte Wasserstoff war elektrolytisch hergestellter Wasserstoff aus den Skodawerken in Pilsen; er wurde durch die Firma Muttoné & Co. in Wien bezogen. Er war frei von Kohlenoxyd.

Als Katalysatoren wurden verwendet:

a) Voluminöses Nickeloxydul, das nach Bedford-Erdmann[1]) durch Auftropfenlassen einer konzentrierten Lösung von salpetersaurem Nickel, die mit Rohrzucker versetzt war,

[1]) D.R.P. Nr. 260009 vom 19. XII. 1911.

auf eine auf schwache Rotglut erhitzte Muffel hergestellt war. Es ergab bei der Untersuchung:

0,1564 g Nickeloxydul (lufttrocken) gaben 0,0024 g CO_2 u. 0,0094 g H_2O.
0,3095 g Nickeloxydul (lufttr.) gaben 0,2373 g Ni (Elektroanalyse).
0,3194 g Nickeloxydul (lufttr.) gaben 0,2443 g Ni (Elektroanalyse).

Berechnet für NiO:		Gefunden:	
C	—	0,42 %	
H	—	0,66 „	
Ni	78,57	76,67	76,48 % .

b) Metallisches Nickel, das durch Reduktion von voluminösem Nickeloxydul im Wasserstoffstrom bei 280°—290° im reinen Härtungsgefäß unmittelbar vor dem Versuch hergestellt wurde.

c) Basisches Nickelcarbonat, reinst kobaltfrei, von Kahlbaum bezogen, nach der Analyse der Formel:

$$NiCO_3 + NiO + 4{,}5\,H_2O$$

entsprechend:

0,6621 g gaben 0,1038 g CO_2 und 0,1880 g H_2O.
0,5032 g gaben bei der Elektroanalyse 0,2188 g Ni.

Berechnet für $NiCO_3 + NiO + 4{,}5\,H_2O$:		Gefunden:
C	4,37	4,27 %
H	3,28	3,15 „
Ni	42,78	43,38 „ .

d) Nickelformiat, das durch Auflösen von Nickeloxydul oder besser von basischem Nickelcarbonat in reiner Ameisensäure, durch Erwärmen, Abdunsten der Lösung und wiederholtes Umkrystallisieren aus schwach mit Ameisensäure angesäuertem Wasser in gut krystallisierter Form gewonnen, und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Analyse ergab die Formel:

$$Ni(HCO_2)_2 + 2\,H_2O\,.$$

0,3742 g gaben 0,1773 g CO_2 und 0,1087 g H_2O.
0,3402 g gaben bei der Elektroanalyse 0,1072 g Ni.

Berechnet für $Ni(HCO_2)_2 + 2\,H_2O$:		Gefunden:
C	12,99	12,92 %
H	3,24	3,23 „
Ni	31,77	31,51 „ .

e) Eine äquivalente Mischung von wie unter b) hergestelltem Nickel mit dem unter c) beschriebenen basischen Nickelcarbonat.

3. Die Durchführung der Härtung.

In das Härtungsgefäß wurde das betreffende Öl eingetragen, dieses im langsamen Wasserstoffstrom im Ölbad auf 120°—180° erhitzt, hierauf der Katalysator hinzugefügt, der Wasserstoffstrom auf etwa 15—20 Liter pro Minute beschleunigt, gleichzeitig die Temperatur auf etwa 230°—260° gesteigert und dieselbe innerhalb der ganzen Härtungszeit erhalten. Hierauf wurde im Wasserstoffstrom abgekühlt, der Inhalt des Härtungsgefäßes rasch in ein kleineres Gefäß unter Einleiten von Kohlensäure übergefüllt und in diesem in einer Kohlensäureatmosphäre aufbewahrt. Die so erhaltenen Reaktionsmassen wurden dann im Warmwasserfilter durch eine Soxhlethülse in einer Kohlensäureatmosphäre filtriert. Das so filtrierte, gehärtete Öl wurde endlich mit etwas Floridaerde erwärmt und wieder warm filtriert, wodurch es frei vom Katalysator erhalten wurde; zur Untersuchung wurde es wohlverschlossen aufbewahrt.

Um den Verlauf der Härtung zu studieren und auch die allmähliche Veränderung des Katalysators kennen zu lernen, wurden bei einzelnen länger dauernden Versuchen innerhalb bestimmter Zeiten kleine Proben entnommen und deren Erstarrungspunkt, bzw. nach erfolgter Reinigung, deren Jodzahl bestimmt. Andere Versuche wurden zu bestimmten Zeiten abgebrochen, um die Änderung in der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Katalysators festzustellen. Von letzterem wurden bei den verschiedenen Versuchen stets solche Mengen genommen, welche gleichem Nickelgehalt entsprechen. Im allgemeinen wurde ein besonderes Gewicht auf die Gleichartigkeit der Durchführung der Versuche, deren Resultate ja verglichen werden sollten, gelegt.

4. Die Ergebnisse der Ölhärtung.

Versuche mit Nickeloxydul als Katalysator.

Tabelle A. Leinöl B und A.

Versuch Nr.	Menge des Öles g	Jodzahl des verwendeten Öles	Menge des Katalysators g	Temperatur während der Härtung im Gefäß	Geschwindigkeit des Wasstoffstromes L/M	Dauer der Härtung Stunden	Jodzahl des gehärteten Öles	Bemerkungen
XX	250	170,5	2,5	250°—260°	18	½	144	
„	„	„	„	„	„	1	111	
„	„	„	„	„	„	1½	86,6	
„	„	„	„	„	„	2	62,4	
„	„	„	„	„	„	3	19,8	
I	„	176,2	„	240°—260°	„	3¾	5,34	Proben gezogen [1]
VI	„	„	5,0	237°—258°	10	19	1,05	

Tabelle B. Cottonöl D.

VIII	450	105,8	4,5	237°	20	1	45,75	
IX	„	„	„	239°—243°	„	2	16,8	
X	„	„	„	244°	„	3	5,03	

Versuche mit basischem Nickelcarbonat als Katalysator.

Tabelle C. Leinöl A.

III	500	176,2	10	232°	20	1	66,9	
IV	„	„	„	232°—252°	„	2	45,3	
V	„	„	„	233°—265°	„	3	37,3	
VII	„	„	„	245°—256°	„	4½	25,5	

[1]) Nach 2 Stunden erstarrt bei 35,2°; nach 2¾ Stunden erstarrt bei 42,5°; nach 3¾ Stunden erstarrt bei 47,4°.

Tabelle D. Sesamöl F.

Versuch Nr.	Menge des Öles g	Jodzahl des verwendeten Öles	Menge des Katalysators g	Temperatur während der Härtung im Gefäß	Geschwindigkeit des Wasserstoffstromes L/M	Dauer der Härtung Stunden	Jodzahl des gehärteten Öles	Erstarrungspunkt
XII	450	102,3	6,8	241°—248°	20	½	73,3	18°
„	„	„	„	„	„	1	65,2	25,6°
„	„	„	„	„	„	1½	58,0	31,6°
„	„	„	„	„	„	2	54,5	34,8°
„	„	„	„	„	„	2½	50,3	37,7°
„	„	„	„	„	„	3	43,8	39,8°

Tabelle E. Cottonöl C und D. Rüböl E.

		Art usw.						Bemerkungen
II	150	C. 99,2	3,0	237°—258°	10—15	2¼	68,7	
XIV	280	D. 105,8	4,2	248°	18	6	26,3	
XI	450	E. 101,9	6,8	248°—250°	20	2	58,5	Der Katalysator war nach einer halben Stunde ausgeflockt

Versuche mit einer Mischung von metallischem Nickel und Nickelcarbonat als Katalysator.

Versuche mit einer Mischung von metallischem Nickel und Nickelcarbonat als Katalysator.

Tabelle F. Leinöl B.

XV	300	170,5	0,15 reduz. NiO +5,88 Nickelcarbonat	235°—243°	15	1	38,15	
XVI	„	„	„	240°—250°	„	3	8,4	

Versuche mit Nickelformiat als Katalysator.

Tabelle G. Leinöl B.

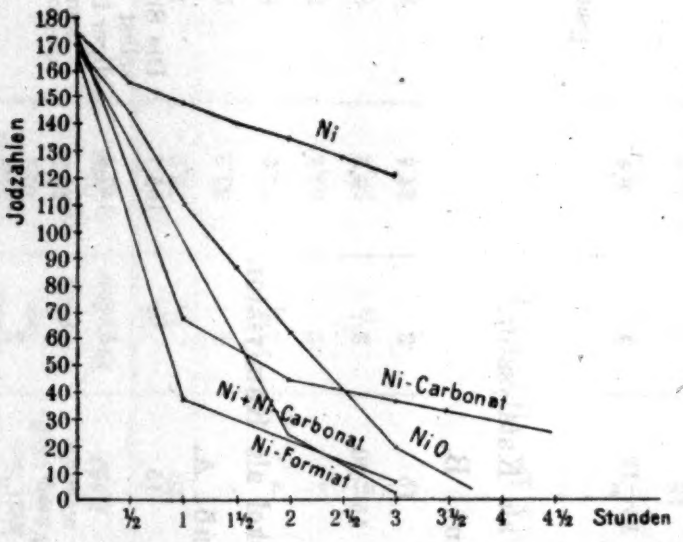
XVIII	300	170,5	8	243°—257°	15	2	24,7	
XVII	„	„	„	208°—216°	15—20	3	3,5	

Versuche mit metallischem Nickel als Katalysator.

Tabelle H. Leinöl A.

XIII	250	176,2	2,5	242°—252°	15	½	155,7	Die Substanz blieb selbst nach 3 stündiger Härtung nach dem Erkalten flüssig
„	„	„	„	„	„	1	147,4	
„	„	„	„	„	„	1½	140,9	
„	„	„	„	„	„	2	134,5	
„	„	„	„	„	„	2½	126,9	
„	„	„	„	„	„	3	120,4	

Trägt man die, bezüglich des Leinöls[1]) gefundenen Werte in ein Koordinatensystem ein, so erhält man folgende Schaulinien:



Aus denselben ersieht man, daß die Härtung der Öle mit Wasserstoff ohne Überdruck sowohl mit metallischem Nickel, als auch mit Nickeloxydul oder basischem Nickelcarbonat oder Nickelformiat gelingt, daß aber hierbei unter sonst gleichen Verhältnissen die Reaktionsgeschwindigkeit beim Nickeloxydul in der Gesamtdauer größer als beim Nickelcarbonat, bei dem sie nur anfangs sehr groß, und beim metallischen Nickel am kleinsten ist. Die Mischung von metallischem Nickel mit Nickelcarbonat zeigt anfangs die größte Reaktionsgeschwindigkeit, wird aber später von der des Nickelformiates übertroffen. Meigen und Bartels[2]) sagen: „Wenn das Wasser eine Rolle spielt, so muß, wie schon Ipatiew betont, die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verwendung von Nickeloxydul anfangs größer sein, als bei Nickel, da aus dem Oxyd eine größere Menge Wasser gebildet werden kann. Ipatiew glaubt dies auch bei seinen Versuchen bestätigt gefunden zu haben.“ Obige

[1]) Der geringe Unterschied in den Jodzahlen der beiden Leinölsorten wurde hier vernachlässigt.

[2]) Dies. Journ. [2] 89, 292 (1914).

Versuche sind ein neuer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht. Sie erklärt ohne weiteres, warum bei Verwendung von basischem Nickelcarbonat oder basischem Nickelformiat als Katalysatoren die Anfangsgeschwindigkeit größer als beim Nickeloxydul ist. Daß Nickel + Nickelcarbonat und namentlich Nickelformiat[1]) in ihrer reduktionskatalytischen Wirkung sogar das Nickeloxydul um etwas übertreffen, dürfte einerseits in ihrer großen Anfangsreaktionsgeschwindigkeit, andererseits aber darin zu suchen sein, daß bei denselben am ehesten ein sauerstoffarmes Oxyd (Nickelsuboxyd) gebildet wird.

5. Die Untersuchung der Katalysatoren.

a) Die Reinigung.

Die wie unter 3. angegeben in einer Soxhlethülse abgeschiedenen Katalysatoren wurden in derselben in einem Extraktionsapparat mit Benzol in einer Kohlensäureatmosphäre so lange extrahiert, bis das ablaufende Benzol keinen Rückstand mehr hinterließ, also nichts in Benzol lösliches im Katalysator in der Hülse mehr vorhanden war. Dann wurde der Katalysator im Kohlensäurestrom getrocknet, kalt in ein Fläschchen mit gut eingeriebenem Glasstöpsel übergefüllt, dieses mit Kohlensäure gefüllt und nach dem Schließen mit Paraffin vergossen und zur Untersuchung aufbewahrt.

b) Die chemische Untersuchung.

Die so gereinigten, gebrauchten Katalysatoren waren im allgemeinen dunkelschwarzgraue Pulver, welche sich mit Wasser schlecht benetzen ließen und im wesentlichen außer Nickel noch Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthielten.

Die quantitative Analyse der Katalysatoren wurde so vorgenommen, daß der Kohlenstoff und Wasserstoff durch Verbrennung und das Nickel durch Elektrolyse bestimmt, der Sauerstoff jedoch aus der Differenz berechnet wurde.

---

[1]) Siehe unter 7. die Versuche der Bildung eines sauerstoffarmen Oxydes bei der Erhitzung von basischem Nickelformiat im Stickstoffstrom.

Nickeloxydul als Katalysator.

Tabelle I. Leinöl A und B. Man vergleiche Tab. A.

Vers. Nr.	Elementaranalyse			Nickelbestimmung		Prozente			
	Angew. Substanz g	Kohlendioxyd g	Wasser g	Angew. Substanz g	Nickel g	Ni	C	H	O
I	0,4877	0,0857	0,0367	0,3207	0,2713	84,63	4,79	0,84	9,74
VI	0,6628	0,0967	0,0461	0,2904	0,2458	84,63	3,97	0,77	10,63

Tabelle K. Cottonöl D. Man vergleiche Tabelle B.

VIII	0,3816	0,0574	0,0234	0,3519	0,2516	71,49	4,10	0,68	13,73
IX	0,3875	0,0823	0,0439	0,2934	0,2061	70,12	5,79	1,26	22,83
X	0,8919	0,0984	0,0485	0,3143	0,2180	91,06	3,03	0,60	5,31

Basisches Nickelcarbonat als Katalysator.

Tabelle L. Leinöl A. Man vergleiche Tabelle C.

III	0,3798	0,1143	0,0495	0,3034	0,2303	75,91	8,23	1,45	14,41
IV	0,4344	0,1537	0,0563	0,1875	0,1507	80,38	9,64	1,44	8,54
V	0,5591	0,2056	0,0833	0,3044	0,2396	78,71	10,03	1,65	9,61
VII	0,5003	0,1802	0,0797	0,3051	0,2281	74,76	9,82	1,77	13,65

Metallisches Nickel mit basischem Nickelcarbonat als Katalysator.

Tabelle M. Leinöl B. Man vergleiche Tabelle F.

XV	0,4940	0,2133	0,0976	0,3439	0,2275	66,15	11,77	2,19	19,89
XVI	0,6430	0,2330	0,1073	0,3254	0,2277	69,97	9,88	1,85	18,30

Nickelformiat als Katalysator.

Tabelle N. Leinöl B. Man vergleiche Tabelle G.

XVIII	0,5717	0,1631	0,0717	0,2957	0,2246	75,95	7,78	1,39	14,88
XVII	0,4366	0,2223	0,1021	0,3695	0,2355	63,73	11,55	2,59	22,13

Metallisches Nickel als Katalysator.

Tabelle O. Leinöl A. Man vergleiche Tabelle H.

XIII	0,2274	0,0141	0,0069	0,1922	0,1835	95,46	1,69	0,84	2,51

Aus diesen Analysen der gebrauchten und gereinigten Katalysatoren ist zunächst zu entnehmen, daß alle mehr oder weniger große Mengen organischer Substanz in einer in Benzol unlöslichen Form enthalten. Berücksichtigt man die Tatsache, daß alle in Verwendung genommenen Öle freie Fettsäuren enthalten (dies wird auch in der Praxis stets der Fall sein), so ist wohl der Schluß gerechtfertigt, daß die organische, in den gebrauchten und gereinigten Katalysatoren enthaltene Substanz das Nickelsalz einer Fettsäure ist.[1]) Unter dieser Annahme erscheint es nicht befremdend, daß diese Substanz sich nicht in Benzol auflöst. Das atomistische Verhältnis zwischen dem in diesen Katalysatoren enthaltenen Kohlenstoff zu dem ebenfalls darin enthaltenen Wasserstoff macht diese Annahme sehr wahrscheinlich.

Versuch	I	C:H = 1:2,10
„	III	C:H = 1:2,11
„	IV	C:H = 1:1,79
„	V	C:H = 1:1,98
„	VI	C:H = 1:2,33
„	VII	C:H = 1:2,16
„	VIII	C:H = 1:1,99
„	IX	C:H = 1:2,61
„	X	C:H = 1:2,4
„	XIII	C:H = 1:2,4
„	XV	C:H = 1:2,23
„	XVI	C:H = 1:2,25
„	XVII	C:H = 1:2,69
„	XVIII	C:H = 1:2,15

Unter Berücksichtigung des ferneren Umstandes, daß in den verwendeten Ölen meist hohe Fettsäuren vorkommen, wurde angenommen, daß diese Fettsäuren in den gebrauchten Katalysatoren Palmitinsäure ist, und daß diese an Nickel gebunden sei. Unter dieser Annahme und unter Berücksichtigung dessen, daß der dann noch überschüssige Wasserstoff in Form von Wasser vorhanden sei, gelingt es ohne weiteres, sich ein Bild über das Verhältnis von Nickel zum verbleibenden Sauerstoff zu machen.

Berechnet man aus den gefundenen Prozentzahlen der

[1]) Nach ausgeführten Versuchen ist Nickeloleat in Benzol löslich, Nickelstearat in Benzol unlöslich.

Bestandteile der gebrauchten Katalysatoren das atomistische Verhältnis dieser Bestandteile und stellt dieses auf den fast immer in kleinster Menge vorhandenen Kohlenstoff ein, so ergibt sich für die einzelnen Katalysatoren:

Tabelle P.

Nr.	Verwendetes Öl	Verwendeter Katalysator	Atomistisches Verhältnis im gebrauchten und gereinigten Katalysator. (Die Dezimalzahlen sind abgerundet.)	Vergleiche Tabelle
I	Leinöl A	NiO	$C_{1,0}H_{2,1}O_{1,5}Ni_{3,6}$	A und I
VI	„	„	$C_{1,0}H_{2,3}O_{2,0}Ni_{4,4}$	
VIII	Cottonöl D	„	$C_{1,0}H_{2,0}O_{2,5}Ni_{2,6}$	B und K
IX	„	„	$C_{1,0}H_{2,5}O_{3,0}Ni_{3,5}$	
X	„	„	$C_{1,0}H_{2,4}O_{1,3}Ni_{6,2}$	
III	Leinöl A	basisches Nickelcarbonat	$C_{1,0}H_{2,1}O_{1,3}Ni_{1,8}$	C und L
IV	„	„	$C_{1,0}H_{1,8}O_{0,7}Ni_{1,4}$	
V	„	„	$C_{1,0}H_{2,0}O_{0,7}Ni_{1,6}$	
VII	„	„	$C_{1,0}H_{2,8}O_{1,3}Ni_{1,8}$	
XV	Leinöl B	Nickel + basisches Nickelcarbonat	$C_{1,0}H_{2,2}O_{1,3}Ni_{1,9}$	F und M
XVI	„	„	$C_{1,0}H_{2,3}O_{1,4}Ni_{1,5}$	
XVIII	„	Nickelformiat	$C_{1,0}H_{2,1}O_{1,4}Ni_{1,98}$	G und N
XVII	„	„	$C_{1,0}H_{2,8}O_{1,4}Ni_{1,14}$	
XIII	Leinöl A	Nickel	$C_{1,0}H_{2,4}O_{1,1}Ni_{11,6}$	H und O

Multipliziert man nun das gefundene atomistische Verhältnis mit 32 und zieht von diesem Multiplum $C_{32}H_{62}O_4Ni$ ab, berechnet man dann noch den für den restierenden Wasserstoff für Wasser benötigten Sauerstoff und zieht diesen von dem restierenden Sauerstoff ab, so verbleibt stets noch Sauerstoff und Nickel, und zwar in nachstehendem Verhältnisse (Tabelle Q).

Diese Art der Berechnung erscheint gewiß nicht einwandfrei, insbesondere bei den Nickelcarbonatkatalysatoren, da in letzteren möglicherweise noch Kohlensäure enthalten sein kann. Doch erreicht man durch diesen Vorgang ein Bild darüber, ob nach vollzogenem Gebrauch der Katalysator noch Sauerstoff enthält, welchen man als an Nickel gebunden annehmen kann.

Tabelle Q.

Nr.	Verwendetes Öl	Verwendeter Katalysator	Restierendes atomistisches Verhältnis zwischen Nickel und Sauerstoff	Vergleiche Tabelle
I	Leinöl A	NiO	$Ni_{2,75}O$	A und I
VI	„	„	$Ni_{2,56}O$	
VIII	Cottonöl D	„	$Ni_{1,49}O$	B und K
IX	„	„	$Ni_{0,97}O$	
X	„	„	$Ni_{0,16}O$	
III	Leinöl A	basisches Nickelcarbonat	$Ni_{1,66}O$	C und L
IV	„	„	$Ni_{2,56}O$	
V	„	„	$Ni_{2,72}O$	
VII	„	„	$Ni_{2,18}O$	
XV	Leinöl B	Nickel + basisches Nickelcarbonat	$Ni_{1,13}O$	F und M
XVI	„	„	$Ni_{1,18}O$	
XVIII	„	Nickelformiat	$Ni_{1,62}O$	G und N
XVII	„	„	$Ni_{1,15}O$	
XIII	Leinöl A	Nickel	$Ni_{15,09}O$	H und O

Es kann nun der Einwand erhoben werden, daß in dem von fettsaurem Nickel befreiten, gebrauchten Katalysator neben unverändertem Nickeloxydul sich noch metallisches Nickel vorfindet, welches letztere eigentlich die Härtung des Öles vermittelt.

Überblickt man das in der Tabelle Q aufgestellte atomistische Verhältnis von Nickel zu Sauerstoff, so findet man, daß dieses mit Ausnahme der Versuche X und XIII in keinem Falle auch nur das Verhältnis von Ni_3O, also des Suboxydes erreicht, sondern daß stets noch mehr Sauerstoff vorhanden ist.

Im Versuch X mit Cottonöl und Nickeloxydul hat die Untersuchung ergeben, daß bereits metallisches Nickel, etwa 2,5%, im gebrauchten Katalysator vorhanden ist. Dieser Versuch X dauerte 3 Stunden lang und war in dieser Zeit die Jodzahl des verwendeten Cottonöles von 106,2 auf 5 herabgegangen. Es erscheint somit wahrscheinlich, daß in diesem Zeitpunkte des Abbruches des Versuches X eben die Reduktion der Nickeloxyde zu metallischem Nickel begonnen hat.

c) Die physikalischen Eigenschaften.

Alle gebrauchten Katalysatoren wurden mehr oder weniger leicht vom Magneten unter Bildung der üblichen charakteristischen Büschel angezogen. Sie enthielten alle, wie die Analyse gezeigt hat, relativ viel organische Substanz und zwar als fettraures Nickel. Diese organische Substanz stört die physikalische Untersuchung der gebrauchten Katalysatoren leider sehr stark. Trotzdem wurden die gebrauchten und gereinigten Katalysatoren unter möglichst gleichem Druck zu Pastillen gepreßt und deren Leitungswiderstand bzw. deren Leitfähigkeit unter Berücksichtigung der Dimensionen der Pastillen bestimmt. Diese Bestimmungen wurden im Elektrotechnischen Institute in Anwesenheit des Herrn Konstrukteur Dr. Karl Haubner ausgeführt und statten wir demselben auch an dieser Stelle für seine Bemühungen unseren verbindlichsten Dank ab. Ferner wurde auch das spezifische Gewicht der gebrauchten Katalysatoren bestimmt. Nachstehende Tabelle gibt Aufschluß über die bei den Untersuchungen erhaltenen Resultate.

Nr.	Leitfähigkeit bei 17°—18° C	Spezifisches Gewicht bei 17,5° C	Restierendes atomistisches Verhältnis zwischen Nickel und Sauerstoff [1])	Öl und Katalysator
I	0,12	5,299	$Ni_{2,75}O$	Leinöl A, Nickeloxydul
VI	0,12	5,075	$Ni_{2,56}O$	
VIII	0,058	5,431	$Ni_{1,49}O$	Cottonöl D, Nickeloxydul
IX	0,32	—	$Ni_{0,97}O$	
X	0,05	5,768	$Ni_{8,40}O$	
III	0,13	3,486	$Ni_{1,66}O$	Leinöl A, bas. Nickelcarbonat
IV	0,008	3,710	$Ni_{2,56}O$	
V	0,58	3,799	$Ni_{2,72}O$	
VII	0,009	3,548	$Ni_{2,18}O$	
XV	0,06	2,809	$Ni_{1,13}O$	Leinöl B, Nickel + bas. Nickelcarbonat
XVI	0,06	3,231	$Ni_{1,28}O$	
XVIII	sehr klein	3,809	$Ni_{1,62}O$	Leinöl B, Nickelformiat
XVII	sehr klein	3,349	$Ni_{1,18}O$	
XIII	13,97	7,928	$Ni_{15,99}O$	Leinöl A, metall. Nickel

[1]) Vgl. Tabelle Q.

Zum Vergleich wurde in gleicher Weise das spezifische Gewicht von dem als Katalysator verwendeten Nickeloxydul und Nickelcarbonat bestimmt.

Katalysator	Spezifisches Gewicht gefunden	Nach Landolts Tabellen	
		Leitfähigkeit	Spez. Gewicht
Nickelformiat . . .	—	—	2,15
Nickelcarbonat . .	2,366	—	—
Nickeloxydul . . .	5,278	—	6,6
Nickel	—	14,42	8,7—8,9

Bezüglich der Leitfähigkeitsversuche muß bemerkt werden, daß dieselben die Anwesenheit geringer Mengen von metallischem Nickel in den Katalysatoren kaum werden erkennen lassen, und zwar infolge der Anwesenheit nichtleitender Nickeloxyde und vielleicht auch des fettsauren Nickels.[1]) Andererseits werden alle Katalysatoren unter den gegebenen Umständen infolge ihres geringen, schwer entfernbaren Feuchtigkeitsgehaltes eine ganz geringe Leitfähigkeit besitzen müssen. Leitfähigkeitsbestimmungen werden nur dann einen ganz richtigen Wert besitzen, wenn es gelingt, das fettsaure Salz ohne Veränderung der anderen Bestandteile aus dem Katalysator zu entfernen. Nur große Differenzen in den Leitfähigkeiten können hier maßgebend sein, wie solche beim Versuch XIII zum Ausdrucke kommen. Daraus ergibt sich aber auch ohne weiteres, daß mit Ausnahme des Katalysators XIII alle anderen Katalysatoren keine irgendwie bedeutende Mengen leitfähiger Bestandteile enthalten können.

6. Das Verhalten des Nickelcarbonates bei höheren Temperaturen.

Aus der Literatur ist über Nickelcarbonat folgendes bekannt:

Normales Nickelcarbonat, $NiCO_3$, wird durch Erhitzen einer Nickelchloridlösung mit Calciumcarbonat auf 150°, oder aus gesättigten Lösungen von Nickelnitrat, Natriumbicarbonat

[1]) Es sei hier auf die Ausführungen von H. Holde in den Ber. 48, 14 (1915) verwiesen. Aus diesen geht hervor, daß die Gegenwart von Seifen die Leitfähigkeit von Schmierölen wesentlich erhöht.

und Kohlensäure bei Winterkälte erhalten. Nickelsalzlösungen und Alkalicarbonate geben basische Nickelcarbonate von wechselnder Zusammensetzung. Das normale Nickelcarbonat ist sehr zersetzlich.[1]) Bis zu 300° erhitzt, verliert das Nickelcarbonat seine Kohlensäure vollständig, sein Wasser aber nicht vollständig und es bildet sich eine Verbindung von Nickoxydul (NiO) mit Nickelsuperoxyd (Ni_2O_3) von schwarzer Farbe.[2])

Über Nickelsuboxyd $Ni_3O.2H_2O$ vgl. Chemical News, Bd. 71 S. 81 und Dammer, Anorg. Chemie IV. Bd. (1903).

Aus diesen Angaben ist zu ersehen, daß Nickelcarbonat, $NiCO_3$, eine schwer zu erhaltende und zersetzliche Substanz ist, und daß basische Nickelcarbonate sich bei Temperaturen unter 300°, also bei Temperaturen, wie sie bei der Ölhärtung stets in Frage kommen, unter Bildung von Nickeloxyden zersetzen.

Nachweis der entstehenden Kohlensäure beim Erhitzen von basischem Nickelcarbonat im Öl im Wasserstoffstrom.

Zu diesem Versuche wurde reinstes Cottonöl wie unter 2 C, basisches Nickelcarbonat wie unter 2 c angegeben, und elektrolytischer Wasserstoff verwendet. Der Wasserstoff passierte zunächst eine mit Barytwasser beschickte Waschflasche, dann einen mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllten Trockenturm, gelangte dann unten in das im Ölbad erhitzte und mit Cottonöl und dem Nickelcarbonat beschickte Härtungsgefäß; dieses letztere verließ der Gasstrom am Halse, um in einen Liebigschen Kühler, aus diesem durch ein ziemlich großes, mit Kohlensäureschnee gekühltes, mit Bimsteinstücken gefülltes U-förmiges Rohr, dann durch zwei Chlorcalciumröhren in den gewogenen Kaliapparat zu treten, und nach dem Passieren eines weiteren Chlorcalciumrohres das Freie zu gewinnen. Es sei hier bemerkt, daß selbst weit kompliziertere Apparaturen ohne Anwendung von sehr niedriger Temperatur zu keinem Ziele führen, da mit dem das Härtungsgefäß verlassenden

---

[1]) Roscoe-Schorlemmer, Lehrb. der anorg. Chemie, III. Aufl., II. Bd., S. 809; Dammer, Anorg. Chem. 3, 516 (1893); H. Erdmann, Lehrb. der anorg. Chem. S. 628 (1898); Muspratt, Enzyklopäd. Handb. d. techn. Chemie, IV. Aufl., S. 1316 und 1317 (1898).

[2]) Muspratt, a. a. O. S. 1316, 1317.

Gasstrom, selbst bei nicht sehr großer Geschwindigkeit des letzteren, stets sehr viele flüchtige Produkte in den Kaliapparat gelangen. Unter Anwendung obiger Apparatur gelang es aber ohne Schwierigkeit nur ein Gas zu erhalten, welches unter normalem Druck nicht kondensierbar war. Die Temperatursteigerung geschah in der ersten halben Stunde von 100°—250°, worauf die Temperatur von 250° während einer weiteren halben Stunde erhalten wurde. Nach dieser Zeit wurde der Kaliapparat ausgeschaltet und durch einen Apparat mit Barytwasser ersetzt.

Der Kaliapparat hatte während dieser einen Stunde um 0,2090 g zugenommen, welcher Wert etwa 5,23% CO_2, d. h. etwa einem Drittel der in ursprünglichem Carbonat enthaltenen Kohlensäure entspricht. Der später eingefügte Apparat mit Barytwasser war in wenigen Minuten von Baryumcarbonat erfüllt. Beim Ansäuern des Inhaltes des Barytwasserapparates mit verdünnter Salzsäure trat vollständige Klärung der Flüssigkeit unter starker Gasentwicklung ein. Ein Blindversuch in Abwesenheit von Nickelcarbonat ergab keine Gewichtszunahme des Kaliapparates; vorgelegtes Barytwasser wurde nicht getrübt.

Dieser Versuch ergibt somit einwandfrei, daß beim Erhitzen von Nickelcarbonat auch im nahezu ganz säurefreien Öle im Wasserstoffstrom Kohlendioxyd in großen Mengen entweicht, daß Nickelcarbonat somit in gleicher Weise unter Bildung von Nickeloxydul, Kohlendioxyd und Wasser zerfällt, wie außerhalb des Öles und der Wasserstoffatmosphäre. Bei Anwendung technischer, also nicht säurefreier Öle wird jedoch stets zuerst die Bildung von fettsaurem Nickel und von Kohlendioxyd, eventuell auch von Wasser eintreten.

7. Das Verhalten des Nickelformiates bei höheren Temperaturen.

Über das Verhalten von Nickelsalzen mit organischen Säuren läßt sich aus der Literatur folgendes entnehmen:

Nickelformiat, $Ni(CHO_2)_2 + 2H_2O$, wurde zuerst von Helena Stallo[1]) beschrieben; desgleichen Nickelacetat, $Ni(C_2H_3O_2)_2 + 4H_2O$ von Rammelsberg, Schabus und auch von H. Stallo. Milchsaures Nickel besitzt die Formel $Ni(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$.[2])

[1]) Ber. 11, 1505.

[2]) Beilsteins Handb. d. org. Chemie 1883 S. 423.

Riban[1]) fand, daß Nickelformiat mit Wasser schon bei 175° im luftleeren Raume Nickeloxyde liefert. Bedford und Erdmann[2]) fanden, daß bei der Härtung von Ölen mit Nickelformiat, Nickelacetat, ölsaurem Nickel und linolsaurem Nickel im Wasserstoffstrome zuerst bei höherer Temperatur eine Zersetzung dieser Salze unter Schwarzfärbung der Reaktionsmasse eintritt; sie führen dieses Verhalten auf die zuerst von Ipatiew und Werschowsky[3]) beobachtete Verdrängung von Metallen aus ihren Salzen durch Wasserstoff in Gegenwart von Wasser (2. Phase, Bildung des Hydroxydes oder Oxydes des Metalles) zurück.

Die leichte Zersetzlichkeit von Formiaten und Acetaten anderer Schwermetalle ist sehr häufig beobachtet worden, speziell der Kupfer-, Eisen-, Quecksilber- und Silberformiate. Es würde zu weit führen, die betreffenden Literaturstellen hier aufzuführen. Nur sei hier noch der Beobachtung von Riban[4]) gedacht, daß auch Nickelacetat sich beim Erhitzen der wäßrigen Lösung unter Abscheidung von Nickelhydroxyd zersetzt.

Geht aus diesen Literaturstellen auch unzweifelhaft hervor, daß Formiate und Acetate leicht veränderliche, besonders der Hitze gegenüber (auch in Gegenwart von Wasser) wenig Widerstand bietende Substanzen sind, welches Verhalten ja auch durch die Doppelnatur der Ameisensäure mit bedingt wird, so konnte auf Grund dieser bekannten Tatsachen noch kein einwandfreies Bild von der Zersetzung von Nickelformiat beim Erhitzen gewonnen werden.

Aus diesem Grunde wurden folgende Versuche ausgeführt:

Nickelformiat, zusammengesetzt wie unter 2 d angegeben, wurde im indifferenten Stickstoffstrom allmählich bis auf 250° im Metallbade erhitzt. Dauer des Erhitzens 1 Stunde. Die entweichenden Gase wurden über glühendes Kupferoxyd und dann durch ein gewogenes Chlorcalciumrohr und einen gewogenen Kaliapparat geleitet.

Berechnet für $Ni(HCO_2)_2 + 2H_2O$:		Gefunden:	
CO_2 . .	47,37 % (= 12,92 % C)	47,23 %	(= 12,88 % C)
H_2O . .	29,16 „ (= 3,23 „ H)	28,10 „	(= 3,12 „ H)
	Rückstand . . .	33,83 % .	

[1]) Compt. rend. 93, 1025 (1881). [2]) Dies. Journ. 87, 449 ff. (1913).
[3]) Ber. 42, 2080 (1909). [4]) Compt. rend. 93, 1140 (1881).

Nickelformiat wurde im Stickstoffstrome $1^1/_2$ Stunden lang wie oben allmählich auf 250° im Metallbade erhitzt. Die entweichenden Gase wurden direkt, ohne vorheriges Überleiten über Kupferoxyd, im Chlorcalciumrohr und Kaliapparat vom Wasser und dem Kohlendioxyd befreit.

Berechnet für $Ni(HCO_2)_2 + 2H_2O$:		Gefunden:	
CO_2 . .	47,37 % (= 12,92 % C)	42,30 %	(= 11,54 % C)
H_2O . .	29,16 „ (= 3,23 „ H)	18,62 „	(= 2,07 „ H)
Rückstand . . .	34,27 %.		

Da nun nach dem ersten Versuch beim Erhitzen der gesamte Kohlenstoff mit den Gasen fortgeht und nahezu der ganze im Nickelformiat enthaltene Wasserstoff entweicht, so muß in den unter den Bedingungen des zweiten Versuches entwichenen Gasen 3,13% Kohlendioxydgas und nahezu das ganze Krystallwasser (berechnet 19,49%) nebst 1,05% Wasserstoff enthalten gewesen sein.

Das Nickelformiat zerlegt sich demnach durch einfaches Erhitzen auf 250° in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Wasser und Wasserstoff und es verbleibt ein Rückstand, welcher im wesentlichen außer 31,51% Nickel des verwendeten Formiates noch Sauerstoff enthält. Die Menge des im Rückstande verbleibenden Sauerstoffes würde sich durch einfache Rechnung aus dem Gesammtsauerstoff und dem als Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd entweichenden Sauerstoff ergeben; sie würde 2,89% betragen. Da nun im Rückstand 31,51% Nickel des Formiates vorhanden sind, so ergäbe sich aus dieser Zahl und 2,89% Sauerstoff ein Gesamtrückstand von 34,40% des verwendeten Formiates; gefunden wurden

im ersten Versuche 33,83 % Rückstand,
„ zweiten „ 34,27 „ „ .

Die Berechnung stimmt somit hinreichend genau mit dem Befund und beide ergeben, daß der Rückstand sauerstoffhaltig sein muß. Berechnet man dann das atomistische Verhältnis von Nickel und Sauerstoff im Rückstande, so ergibt sich, daß auf 1 Atom Sauerstoff 2,9 Atome, also nahezu 3 Atome Nickel kommen.

Dieser Rückstand ist dunkelgrauschwarz gefärbt und magnetisch. Sein spezifisches Gewicht beträgt 5,788 bei 20°, seine Leitfähigkeit ist Null.

Um das Verhalten des Nickelformiates bei etwas niedrigerer Temperatur kennen zu lernen, wurde dasselbe wie beim zweiten Versuche $1^1/_2$ Stunden lang im Metallbade im Stickstoffstrome, aber nur bis auf 200° erhitzt. In dieser Zeit konnten in den vorgelegten Apparaten bereits 9,63% Kohlendioxyd und 11,17% Wasser aufgenommen werden. Man ersieht aus diesem Versuche, daß sich Nickelformiat schon bei Temperaturen unter 200° zu zersetzen beginnt.

8. Versuche mit Kohlenoxyd.

Wie durch die Versuche unter 7 gezeigt wurde, erhält man durch längeres Erhitzen von Nickelformiat in einem indifferenten Gasstrom bis auf 250° einen Rückstand, der sowohl bezüglich seiner Eigenschaften als auch seiner Zusammensetzung nach einem Nickelsuboxyd von der Formel Ni_3O sehr nahe kommt, wenn nicht mit diesem identisch ist. Obwohl dieser Rückstand keine elektrische Leitfähigkeit zeigt, so könnte doch, bei der Unverläßlichkeit, sehr kleine Mengen metallischen Nickels durch Leitfähigkeitsbestimmungen nachzuweisen, die Frage aufgeworfen werden, ob dieser Rückstand nicht ein Gemenge eines sauerstoffarmen Nickeloxydes mit metallischem Nickel sei.

Um diese Frage zu entscheiden, schien uns der Nachweis von metallischem Nickel mittels Kohlenoxydgas als Nickelcarbonyl, $Ni(CO)_4$, am zweckmäßigsten. Th. Moore[1]) gibt an, daß Kohlenoxyd, wenn nicht hoch erhitzt, ohne irgend welche Einwirkung auf Nickelsuboxyd ist, und daß nur metallisches Nickel Nickelcarbonyl bildet.

Um die Bedingungen genau kennen zu lernen, unter denen die Bildung des Nickelcarbonyls und eines Nickelspiegels durch Zersetzung desselben beim Erhitzen stattfindet, wurde zuerst Kohlenoxydgas auf metallisches Nickel, das durch Reduktion von Nickelformiat, im Wasserstoffstrom gewonnen wurde, einwirken gelassen. Es wurde folgendermaßen vorgegangen: Nickelformiat von der Zusammensetzung wie unter 2 d angegeben, wurde fein verteilt zwischen Glaswolle in einem U-Rohr im trockenen Wasserstoffstrome bei etwa 250° reduziert. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome wurde das U-Rohr einer-

[1]) Chem. News 71, 82 (1895).

seits mit einem sorgfältig gereinigten, in eine Spitze ausgezogenem Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glase, wie es bei Arsenbestimmungen üblich ist, verbunden; andererseits wurde aus einem Gasometer Kohlenoxyd, das durch zwei Waschflaschen mit alkalischer Pyrogallollösung und einem mit Chlorcalcium und Natronkalk beschickten Trockenturm geschickt wurde, durchgeleitet. Das Kohlenoxydgas[1]) wurde durch Eintropfen von reiner konzentrierter Ameisensäure in konzentrierte Schwefelsäure, die auf dem Wasserbade warm gehalten wurde, hergestellt. Nachdem die Luft durch das Kohlenoxydgas aus der Apparatur vollständig verdrängt war, wurde dieses an der Austrittsstelle entzündet und das U-Rohr langsam auf etwa 50° bis 60° in einem Wasserbade erwärmt. Das Rohr aus schwer schmelzbarem Glase wurde während dieser Zeit durch einen Bunsenbrenner an einer Stelle erhitzt.

Die Bildung von Nickelcarbonyl konnte weder an der Änderung der blauen Kohlenoxydgasflamme, noch am Entstehen eines Nickelspiegels beobachtet werden. Da, wie bekannt, die Carbonylreaktion sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff ist, so wurde der Versuch in einer Apparatur, wie sie im Handbuch der präparativen Chemie von L. Vanino I. Band S. 527 angegeben ist, wiederholt. Diese Apparatur ist im allgemeinen so wie die oben beschriebene, nur ermöglicht die Einschaltung zweier Dreiweghähne, den zur Reduktion des Nickelsalzes zu metallischem Nickel benötigten Wasserstoff direkt, ohne Zutritt von Luft, durch luftfreies Kohlenoxydgas zu verdrängen. Im übrigen wurde wie oben angegeben verfahren, und es konnte Nickelcarbonyl deutlich an der Bildung eines Nickelspiegels und dem Leuchtendwerden der Kohlenoxydgasflamme erkannt werden.

Aus diesen Versuchen geht klar hervor, daß bei der Darstellung von Nickelkohlenoxyd jeder Luftzutritt auf das sorgfältigste zu vermeiden ist. Diese Erfahrung wurde nun bei der Untersuchung des Zersetzungsrückstandes, den man beim Erhitzen von Nickelformiat im Stickstoffstrom erhält, berücksichtigt. Der Versuch wurde daher wie oben angegeben und in derselben Apparatur ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß das Nickelformiat nicht im Wasserstoffstrom, sondern im

[1]) Chem. Ztg. 32, 983 (1908).

sauerstoffreien Stickstoffstrom ca. $2^1/_2$ Stunden lang auf etwa 250° erhitzt wurde. Hierauf wurde das U-Rohr auf 30° im Stickstoffstrom abgekühlt, und durch Umschalten der Dreiweghähne der Stickstoff, ohne Zutritt von Luft, durch luftfreies Kohlenoxydgas verdrängt. Nickelcarbonyl konnte nicht, weder bei 30°, noch beim allmählichen Erhitzen des U-Rohres im Wasserbad bis 90°, durch Spiegelbildung und Flammenfärbung nachgewiesen werden. Es erscheint somit die Abwesenheit von metallischem Nickel in dem untersuchten Zersetzungsrückstand als erwiesen.

9. Ist Nickel oder ist eine Nickelsauerstoffverbindung der Wasserstoffüberträger?

Wie durch Analysen der gebrauchten Katalysatoren gezeigt wurde, weisen dieselben, sofern unter Verwendung von Nickeloxyd oder Nickeloxyde bildenden Nickelsalzen gehärtet wurde, eine ziemlich gleiche Zusammensetzung auf. Faßt man nur die aus Nickeloxydul entstehenden gebrauchten Katalysatoren ins Auge, so ergibt sich auf Grund der Untersuchungen, daß dieselben der Hauptsache nach, im Mittel 91%, aus einem sauerstoffarmen Nickeloxyd von der Formel Ni_2O (im Mittel aus Versuch I, VI, VIII und IX $Ni_{1,95}O$) bestehen; ferner enthalten sie ca. 7% Nickelseife und ca. 2% Wasser. Bei Versuch X ergab sich durch Rechnung aus den Analysendaten ein Gehalt an metallischem Nickel zu etwa 2,5%. Wie schon erörtert wurde, lag in diesem Falle Überhärtung vor, d. h. das Fett war bereits in den gesättigten Zustand übergegangen und vermochte daher keinen Wasserstoff mehr aufzunehmen, und dieser wirkte daher dann auf das Nickeloxyd reduzierend. Wie man also sieht, gibt sich ein Gehalt von 2,5% Nickel ohne weiteres durch die Elementaranalyse zu erkennen, auch im spezifischen Gewicht kommt derselbe deutlich zum Ausdrucke. Die Leitfähigkeitsbestimmung ist in der von uns ausgeführten Weise viel zu unsicher, um einen so geringen Gehalt nachzuweisen. Die Nickelcarbonylbildung kann bei dem bereits isolierten Katalysator und zwar aus Gründen, wie sie unter 8 angegeben wurden, zum Nickelnachweis auch nicht herangezogen werden. Dies bestätigen auch Normann und Pungs.[1]) Sie schieden daher den Katalysator

[1]) Chem. Ztg. 39, 29, 41 (1915).

gar nicht ab, sondern lassen gleich nach der Härtung im Wasserstoffstrom abkühlen und ersetzen diesen dann direkt durch Kohlenoxydgas. Daß sich auf diese Weise die geringsten Spuren metallischen Nickels nachweisen lassen, liegt auf der Hand. Diese Reaktion dürften auch die von uns verwendeten Katalysatoren gegeben haben, da leicht einzusehen ist, daß sich Spuren von metallischem Nickel bilden. Irgendwie bedeutende Mengen von Nickel können aber nicht entstehen, da diese bei den Analysen und auch den Bestimmungen des spezifischen Gewichtes sicher zum Ausdrucke gekommen wären. Normann und Pungs[1]), welche sich bemühten, die Carbonylreaktion zu einer quantitativen Nickelbestimmung auszugestalten, wollen 4,6% Nickel gefunden haben. Dies ist nach unserem Befunde aber entschieden viel zu hoch und dürfte, da der Versuch 4 Tage lang dauerte, andere Ursachen haben.

Es ist also die Frage zu beantworten, welcher Bestandteil des Katalysators eigentlich die Härtung bewirkt. Meigen und Bartels, Normann und Pungs, nehmen an, daß es jene geringen Mengen Nickel, von welchen eben die Rede war, sind. Wie aber die Schaulinien unter 4 zeigen, geht die Härtung mit metallichem Nickel, das wie beschrieben durch Reduktion von voluminösem Nickeloxydul bei möglichst niedriger Temperatur als schwarzes Nickel erhalten wurde, gegenüber der mit Nickeloxydul, unter genauer Einhaltung von sonst ganz gleichen Versuchsbedingungen, unvergleichlich langsamer vor sich. Meigen und Bartels finden gerade das Gegenteil. Sie geben bloß an, daß sie in einem Rührbecher aus Kupfer arbeiten. Abgesehen davon, daß die Anwendung eines Metallgefäßes für derartige Versuche durchaus nicht einwandfrei ist, findet sich nirgends eine Angabe, ob ohne Druck oder mit geringem Überdruck gearbeitet wurde. Die Anwendung von Druck ändert natürlich die Verhältnisse wesentlich. Nun wäre noch die Möglichkeit, die bessere Wirksamkeit des Nickeloxydulkatalysators zu erklären, durch die Annahme gegeben, daß das gebildete niedere Nickeloxyd jenen geringen Mengen Nickel als Träger dient und dadurch dessen Wirksamkeit so bedeutend steigert. Man müßte also durch Zusatz von metallischem Nickel zu einem niedere Nickeloxyde bildenden Katalysator äußerst

[1]) A. a. O.

wirksame Wasserstoffüberträger erhalten. Dies ist auch der Fall, doch läßt sich das zugesetzte metallische Nickel im gebrauchten Katalysator nicht mehr nachweisen; wie Versuche XV und XVI zeigen ist es vollständig verschwunden, wie aus den Analysen und besonders aus den spezifischen Gewichten hervorgeht, es hat also sogar eine Oxydation stattgefunden. Man hat daher kein Mittel an der Hand, solange das Fett noch im ungesättigten Zustande ist, jene minimalen Mengen Nickel so zu steigern, daß sie deutlich nachweisbar werden, oder nach Normanns Ansicht einen besonders wirksamen Katalysator zu erzeugen. Erst wenn das Fett vollständig gehärtet ist, findet die Bildung von metallischem Nickel statt. Ein metallisches Nickel enthaltender Katalysator ist aber unter den von uns eingehaltenen Härtungsbedingungen (ohne Druck) zur Hydrogenisation von Ölen ganz ungeeignet. All dies drängt zu dem Schluß, daß der ungesättigte Zustand des Öles die weitere Reduktion der Nickelsauerstoffverbindung zu metallischem Nickel verhindert. Wie dies stattfindet, entzieht sich vorläufig noch unserer Kenntnis; doch ist die Annahme von Erdmann[1]), der Bildung von Additionsverbindungen des Nickelsuboxyds, durch Anlagerung desselben an die Doppelbindungen des Fettes durchaus annehmbar, wenngleich wir dem stets vorhandenen Wasser auch eine Rolle zuteilen möchten. Es ist somit erwiesen, daß Nickel, wenn es überhaupt gebildet wird, nur in minimalen Mengen entsteht und dann an der Härtung keinen Anteil nimmt. Die Nickelseifen beteiligen sich, wie jedes organische Nickelsalz, als solche, wie Bedford und Erdmann und auch wir nachwiesen, auch nicht an der Härtung. Es bleiben somit nur noch das gebildete niedere Nickeloxyd und das Wasser übrig, die die Hydrogenisation bewirken können. Daß das Wasser hierbei eine Rolle spielt, wurde unter 4 gezeigt. Die eigentlich als Katalysator wirkende Substanz wird aber das niedere Nickeloxyd sein. Man kann vollkommen der Ansicht Ipatiews beistimmen, daß dieses Oxyd unter fort wechselnder Oxydation — unter Mitwirkung des Wassers — zu Oxydul, und Wiederreduktion zu Suboxyd, die Übertragung von Wasserstoff an das Öl vollführen wird.

Über niedere Oxyde des Nickels, Nickelsuboxyde, ist der Literatur folgendes zu entnehmen:

Tupputi[2]) hat beim Glühen von Nickel an der Luft eine braune, spröde Masse erhalten, die er als Nickelsuboxyd ansprach. W. Müller[3]) folgert aus seinem Versuche der Reduktion von Nickeloxydhydrat durch Wasserstoff bei Abschluß von

[1]) Österr. Chem. Ztg., 16. Jahrg., S. 293 (1913).
[2]) Ann. Chim. 79, 153 (1841).
[3]) Pogg. Ann. 136, 59 (1869).

Luft, daß eine zwischen metallischem Nickel und dem Oxydul stehende Oxydationsstufe von der Formel Ni_2O gebildet werden muß, die erst bei 270° in Metall übergeführt wird. Er findet folgende für die Reduktion notwendigen Temperaturen, und zwar für Nickeloxyd 105°, für Nickeloxydul 194° und für Nickelsuboxyd 270°. Nach L. Bell[1]) wird Ni_2O durch Erhitzen von Nickeloxyd im Kohlenoxydgasstrom unter Abscheidung von Kohle gebildet. F. Glaser[2]) bekam durch Reduktion von Nickeloxyd durch Wasserstoff bei 230° ein schwarzes Nickelsuboxyd Ni_2O. Er gibt folgende Reduktionstemperaturen an: Ni_2O_3 188°, Ni_3O_4 198°, NiO 230° und Ni_2O 339°. Er gibt auch eine einfache Darstellung des Suboxyds bekannt: Man erhitzt reduziertes Nickel vorsichtig im Sauerstoffstrom, bis ein Aufglühen der ganzen Masse erfolgt, und kühlt dann rasch ab. Ein so gewonnenes Produkt enthielt 87,76% Nickel. Für Ni_2O berechnen sich 88,01% Nickel. Th. Moore[3]) erhielt durch Reduktion von Kaliumnickelcyanid das Hydrat eines Nickelsuboxydes, dem er die Formel $Ni_3O.2H_2O$ erteilte. Senderens und Aboulec[4]) nehmen auch die Bildung eines Nickelsuboxyds an. Sabatier und Espil[5]) stellen durch ihre Untersuchungen fest, daß bei der Reduktion von Nickeloxydul bei Temperaturen von 180°, 200° ein Nickelsuboxyd als Zwischenphase entsteht; sie berechnen für dasselbe die Formel Ni_4O.

Nachdem Bellucci und Corelli[6]) durch die Darstellung eines Kaliumnickelsubcyanids von der Formel $K_2Ni(CN)_3$ die Existenzfähigkeit einer Verbindung einwertigen Nickels erwiesen haben, wird für das Nickelsuboxyd die Formel Ni_2O in erster Linie in Betracht zu ziehen sein.

10. Gesamtresultate.

1. Unter gewöhnlichem Druck geht die Fetthärtung bei Anwendung von Nickeloxydul unvergleichlich schneller vor sich als mit metallischem Nickel.

2. Bei Verwendung von Nickelcarbonat und Nickelformiat als Katalysatoren verläuft die Fetthärtung genau so wie bei Verwendung von Nickeloxydul.

3. Die unter Anwendung von Nickeloxydul, Nickelcarbonat, Nickelformiat und metallischem Nickel + Nickelcarbonat er-

---

[1]) Chem. News **23**, 258, 267; J. B. 265 (1871).
[2]) Z. anorg. Chem. **36**, 1 (1903).
[3]) Chem. News **71**, 81 (1895); Chem. Centr. **1895**, I, S. 680.
[4]) Bull. soc. chim. **11**, 641 (1912).
[5]) Compt. rend. **158**, 668 (1914); **159**, 137 (1914).
[6]) Z. anorg. Chem. **86**, 88 (1914).

haltenen gebrauchten Katalysatoren zeigen annähernd gleiche Zusammensetzung.

4. Die Fetthärtung mit Nickelcarbonat, Nickelformiat oder einer Mischung von Nickel + Nickelcarbonat ist identisch mit der Härtung bei Verwendung von Nickeloxydul. Bei dieser Härtung ist ein niederes Oxyd des Nickels der Überträger des Wasserstoffs. Diese Härtung ist wesentlich verschieden von einer mit metallischem Nickel ausgeführten.

5. Bei Härtungen, bei welchen ein niederes Nickeloxyd der Wasserstoffüberträger ist, spielt Wasser eine Rolle.

Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn R. von Walther „Über Gewinnung von Pikraten des Alkylpyridoniums und analoger Basen“;

von

Moritz Kohn.

Herr R. von Walther[1]) teilt in dem mir soeben zugekommenen Hefte des Journals für praktische Chemie mit, daß Pikrinsäureäthyläther mit Pyridin leicht reagiert unter Bildung des Äthylpyridoniumpikrats, und daß Chinolin in gleicher Weise das Äthylchinoliniumpikrat liefert. Er spricht die Vermutung aus, daß die Analogen des Pikrinsäureäthyläthers sich vielleicht für die gleiche Umsetzung heranziehen lassen werden, und daß ferner eine ganze Reihe von stärkeren tertiären Basen mit Pikrinsäureäther reagieren könnte.

Ich sehe mich veranlaßt festzustellen, daß ich in einer bereits im Jahre 1913 veröffentlichten Abhandlung[2]) berichtet habe, daß das Trinitroanisol (Pikrinsäuremethyläther) mit tertiären Basen der verschiedensten Struktur, wie Trimethylamin, Triäthylamin, Pyridin, Chinolin, Cinchonin, glatt die Pikrate der am Stickstoff methylierten quaternären Basen liefert. Ich habe schon damals auf die Bedeutung der Reaktion zur Charakterisierung tertiärer Basen hingewiesen und aufmerksam gemacht, daß man so die Pikrate der am Stickstoff methylierten quaternären Basen direkt aus den tertiären Basen erhält, ohne erst Jodmethyl oder Dimethylsulfat addieren zu müssen.

Wien, den 10. Mai 1915, Chemisches Laboratorium der Wiener Handelsakademie.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **91**, 329 ff. (1915).
[2]) M. Kohn u. F. Grauer, Wien. Mon. 1913, S. 1751 ff.

Chemical Lib. AUG 11 1915
Geschlossen am 16. Juni 1915 UNIV. OF MICH.

1915. No. 12.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

NEUE FOLGE, BAND 91.

ZWÖLFTES HEFT.

LEIPZIG, 1915.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

☞ *Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 2 Bänden) ausgegebenen Jahrgang ℳ 24.—. Porto für die direkte Zusendung im Inlande ℳ 1,50, nach dem Auslande ℳ 2,50.*

Inhalt.

	Seite
E. Erdmann: Die Reduktionskatalyse ungesättigter Fette und Fettsäuren durch Nickeloxyde	469
Hugo Ditz: Über die Ursache der mitunter beobachteten Rotfärbung des Schwefelsäureaufschlusses von Thomasmehlen	507
Berichtigung	520

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Adresse der Redaktion:
Geheimrat Prof. Dr. Ernst von Meyer, Dresden, Lessingstr. 6.

Die Reduktionskatalyse ungesättigter Fette und Fettsäuren durch Nickeloxyde;

von

E. Erdmann.

[Mitteilung aus dem Universitätslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle a/S.]

Vor 2 Jahren habe ich gemeinsam mit meinem ehemaligen Schüler und Assistenten Fr. Bedford in dieser Zeitschrift[1]) gezeigt, daß Nickeloxyde Wasserstoff auf ungesättigte Fette oder ungesättigte freie Fettsäuren bei erhöhter Temperatur, aber unter gewöhnlichem Druck, zu übertragen vermögen. Ein hierauf begründetes Verfahren zur Herstellung fester Fette und Fettsäuren hat technische Bedeutung gewonnen.

Das Ergebnis unserer Untersuchung über diese katalytische Wirkung der Nickeloxyde ist von W. Meigen und G. Bartels bestritten worden. Sie haben zuerst in der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. Br.[2]), dann in dieser Zeitschrift[3]) die Behauptung aufgestellt, die Nickeloxyde seien nur dann als Katalysatoren bei der Reduktion ungesättigter Fettsäuren wirksam, wenn sie vorher zu Metall reduziert worden sind, und die von uns vertretene Ansicht, daß bei der Reduktion ein hypothetisches Nickelsuboxyd gebildet wird, sei durch nichts gerechtfertigt.

Bevor ich diese, wie sich herausstellen wird, ganz haltlosen Ansichten von Meigen und Bartels widerlege, sehe ich mich veranlaßt, einiges tatsächliche Material über die geschichtliche Entwickelung unserer Kenntnisse von der katalytischen Wasserstoffübertragung, insonderheit der Hydrogenisation von Fett-

[1]) Dies. Journ. [2] 87, 425 (1913).

[2]) Bericht der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i/Br. über die Sitzung am 17. Juli 1913. Diese Veröffentlichung ist von uns keiner Beachtung gewürdigt worden, da sie neben persönlich beleidigenden Ausfällen nur Behauptungen, aber keine brauchbare Beschreibung der eigenen Versuche von Meigen und Bartels und keinerlei Beweismaterial enthält.

[3]) Dies. Journ. [2] 89, 290 (1914).

substanzen, zusammenzustellen, da die genannten Verfasser mir auch in diesem Punkte eine „völlig irrige Darstellung" vorwerfen.

Am längsten bekannt ist die Fähigkeit, Wasserstoff katalytisch auf andere Körper zu übertragen, vom Platin. Schon Davy hat sie beobachtet, und Döbereiner benutzte 1824 fein verteiltes Platin zur Entzündung von Knallgas für sein Feuerzeug. Seit Entdeckung des Palladiumwasserstoffes durch Graham (1866) ist neben dem Platinschwarz[1]) auch das Palladium vielfach zu Reduktionen fester, flüssiger und gas- oder dampfförmiger Verbindungen anorganischer und organischer Natur benutzt worden.[2]) Von Interesse sind für den vorliegenden Fall namentlich die Versuche von Saytzeff[3]), welcher im Kolbeschen Laboratorium mittels Palladiummohr und Wasserstoff nicht nur Benzylchloriddämpfe in Benzaldehyd, Nitrobenzoldämpfe in Anilin überführte, sondern auch genau in derselben Weise arbeitete, wie dies heutzutage bei der Hydrogenisation flüssiger Fette geschieht, indem er nämlich seinen Katalysator mit der zu reduzierenden Flüssigkeit mischte und molekularen Wasserstoff einleitete. So hat Saytzeff schon im Jahre 1873 Nitrophenol und Nitromethan in Aminophenol bzw. Methylamin umgewandelt.[4]) Er hat sich damals, wie ich durch private Mitteilung erfahren habe, auch lebhaft mit dem Gedanken beschäftigt, in gleicher Weise aus Ölsäure Stearinsäure herzustellen, ein Versuch, der später (1906) von Fokin mit fein verteiltem Palladium oder Platin als Katalysator ausgeführt und veröffentlicht wurde.[5])

Auf anderem Wege, nämlich mit Hilfe von Jodwasserstoffsäure und Phosphor, war es bereits 1875 Guido Gold-

[1]) Debus, Ann. Chem. 128, 200 (1863); v. Wilde, Ber. 7, 353 (1874); v. Meyer, dies. Journ. [2] 14, 124 (1876); Willstätter u. Mayer, Ber. 41, 1475 (1908). Es schließen sich dann an die bekannten neueren, in den Berichten veröffentlichten Arbeiten von Paal und seinen Schülern über kolloide Metalle der Platingruppe als Reduktionskatalysatoren.

[2]) Graham, Pogg. Ann. 129, 598; Böttcher, Ber. 4, 809 (1871); Gladstone u. Tribe, Chem. News 37, 245 (1878); Ber. 12, 391 (1879); Kolbe, dies. Journ. [2] 4, 418 (1871); Hoppe-Seyler, Z. physiol. Chem. 1, 396; Zelinsky, Ber. 31, 3203 (1898).

[3]) Dies. Journ. [2] 6, 128 (1873). [4]) Daselbst S. 133—135.

[5]) Chem. Centr. 1907, II, S. 1324.

schmiedt[1]) gelungen, Ölsäure zu Stearinsäure und Erukasäure zu Behensäure zu hydrogenieren. Seine Versuche sind dann in den 80er und 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts von verschiedenen Seiten wiederholt und bestätigt worden.[2]) Schon im Hinblick auf diese Arbeiten ist es gänzlich unverständlich, wie Meigen und Bartels behaupten können: „Die Reduktion ungesättigter Fettsäuren wurde erst durch die von W. Normann 1902 gemachte Entdeckung ermöglicht, daß man Fette auch in flüssigem Zustande reduzieren kann"! Auch P. de Wilde und A. Reychler[3]) benutzten Jod als Wasserstoffüberträger für ungesättigte Fettsäuren, und es gelang ihnen, mit 1% Jod Ölsäure zu 70% in Stearinsäure zu verwandeln. Versuche, dieses Verfahren zu einem technischen zu gestalten, wurden in der Fabrik von de Roubais, Oudenkoven & Co. in Antwerpen angestellt, aber wieder aufgegeben.

Da die elektrolytische Anlagerung von Wasserstoff durch Vermittelung einer mit Wasserstoff beladenen Kathode sich von der katalytischen Anlagerung durch Vermittelung von Metallen grundsätzlich nicht unterscheidet[4]), so sei hier auch auf die wenig bekannte Tatsache hingewiesen, daß G. Weineck[5]) 1886 ein österreichisches Privileg auf ein elektrolytisches Verfahren zur Darstellung von Stearinsäure aus Ölsäure erhielt. Die auf solche Weise synthetisch gewonnene Stearinsäure Weinecks war 1900 auf der Pariser Weltausstellung ausgestellt, und sein Verfahren wird in dem gedruckten Ausstellungskatalog[6]) von dem Referenten Prof. J. F. Wolfbauer anerkennend besprochen. Boehringer und Söhne[7]) versuchten später diese Elektrosynthese weiter auszubilden.

---

[1]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. in Wien 72 (II), 368.

[2]) Karl Peters, Monath. f. Chem. 7, 552 (1886); Reformatzky, dies. Journ. [2] 41, 537 (1890); Dieff u. Reformatzky, Ber. 20, 1211 (1887).

[3]) Bull. soc. chim. [3] 1, 295 (1889).

[4]) Diese Analogie haben schon Gladstone und Tribe im Journ. Chem. Soc. 35, 8 betont. Vgl. ferner Fokin, Z. f. Elektrochem. 12, 749 (1906), sowie Willstätter u. Mayer, Ber. 41, 1476 (1908).

[5]) Österr. Privil. 36/1484 v. 19. Juli 1886.

[6]) Paris 1900. Österreichische Abteilung, S. 69.

[7]) D.R.P. Nr. 187788 vom 10./3. 1906 (Chem. Centr. 1907, II, S. 1287).

Neue Anregung für das technische Problem der „Härtung" ungesättigter Fettsäuren und Fette ergab sich um die Wende des Jahrhunderts aus den bekannten Arbeiten von Sabatier und Senderens, welche in dem fein verteilten Nickelmetall und einigen verwandten Metallen wirksame Wasserstoffüberträger erkannten. Die Anwendung ihrer Methode auf Fettsubstanzen lag nahe, wenngleich Sabatier letztere zunächst nicht in den Kreis seiner Untersuchungen gezogen hatte. 1902 meldete die Herforder Ölfabrik Leprince und Siveke auf Grund von Versuchen Dr. Normanns ein deutsches, Dr. Normann selbst ein englisches Patent an auf ein Verfahren zur Umwandlung ungesättigter Fettsäuren oder deren Glyceride in gesättigte Verbindungen. Das Verfahren besteht darin, daß entweder Fettsäuredämpfe oder aber flüssige Fettsäuren und Fette bei Gegenwart von fein verteiltem Metall, namentlich Nickel, mit Wasserstoff behandelt werden. Normann wendet also nach dieser Patentbeschreibung einerseits Sabatiers Verfahren der Überleitung von Dämpfen über Kontaktmetall, andererseits Saytzeffs Verfahren der Mischung von Kontaktsubstanz mit der Flüssigkeit auf den speziellen Fall der Hydrogenisation ungesättigter Fettsubstanzen an. Das Patent ist, wie mir von den deutschen Patentanmeldern selbst bestätigt worden ist, auf Grund einiger Reagensglasversuche niedergeschrieben worden. Es wurde 1903 erteilt[1]), fristete aber mindestens 6 Jahre lang ein papiernes Dasein, ohne im großen ausgeführt zu werden. Die Herforder Ölfabrik hat dann probeweise 1908 einen Betrieb zur Fetthärtung eröffnet, ihn aber wieder eingehen lassen, da das Verfahren zu unvollkommen war, und die Fabrik das daraus hervorgegangene Produkt für ihre chemisch-technischen Zwecke nicht verwenden konnte.[2]) Sie verkaufte 1908 ihr englisches Patent, 1910 auch das deutsche Patent an die Firma Crosfield & Sons in Warrington. In der Fabrik dieser englischen Firma ist das katalytische Verfahren namentlich durch die Arbeit E. C.

[1]) D.R.P. Nr. 141029; engl. Pat. Nr. 1515/1903. Normann verkaufte seine Rechte an dem englischen Patent 1908 für 100 englische Pfund an Leprince & Siveke.

[2]) Briefliche Mitteilung der Herforder Ölfabrik.

Kaysers[1]), eines deutschen Chemikers, welcher die Wirkung des Kieselgurkatalysators entdeckte, so ausgestaltet worden, daß es für die technische Hydrogenisation gewisser, wenig verunreinigter Öle brauchbar wurde. Von Crosfield & Sons hat die holländische Firma Naamlooze Vennootschap Ant. Jurgens Vereenigde Fabrieken im Jahre 1911 die Lizenz des Verfahrens für Deutschland erworben und hier die Germaniawerke in Emmerich a/Rh. begründet, welche seit Frühjahr 1912, also $9^1/_2$ Jahre nach Anmeldung des deutschen Patentes, ihren Betrieb eröffnet haben.

Inzwischen war das nämliche technische und wissenschaftliche Problem seit langer Zeit auch von anderen Seiten in Angriff genommen worden. Es sei hier erinnert an die Arbeiten von Paal, welcher durch die Verwendung kolloidaler Platinmetalle auch der Technik einen neuen Gedanken gab.

Ich selbst habe mich gemeinsam mit Bedford der Leinölchemie seit 1903 zugewandt, die Hydrogenisation der Leinölsäuren zunächst zu rein wissenschaftlichen Zwecken ausgeführt[2]) und mich im Anschluß daran dem experimentellen Studium des technischen Problems der Ölhärtung gewidmet, da dieses als ungelöst galt. Eine technisch brauchbare Maßnahme schien uns zunächst darin zu liegen, daß die zu härtende Fettsubstanz in fein zerstäubter und dadurch dem gas- oder dampfförmigen Zustande genäherter Form zusammen mit Wasserstoff dem auf großer Oberfläche verteilten Nickel zugeführt wurde.[3])

---

[1]) Kayser hat verschiedene amerikanische Patente auf das Härtungsverfahren und die Herstellung des Katalysators erhalten. Sie sind in den Jahren 1908 und 1909 angemeldet, aber sämtlich erst im Jahre 1911 erteilt, nämlich: Amerikan. Patent Nr. 1004034 (Herstellung des Gurkatalysators), Nr. 1008474 (Anwendung des Gurkatalysators zur Ölhärtung), ferner Nr. 1004035 und Nr. 1001279.

[2]) Ber. 42, 1324 (1909), vgl. Fr. Bedford, Dissertation: Über die ungesättigten Säuren des Leinöls und ihre quantitative Reduktion zu Stearinsäure, Halle a/S., 1906.

[3]) E. Erdmann, D.R.P. Nr. 211669 vom 19. Januar 1907. Ein gleicher Gedanke liegt der späteren (1910) deutschen Patentanmeldung W. 36294 Kl. 23^d von Wilbuschewitsch zugrunde, mit dem einzigen Unterschiede, daß von ihm Katalysator und Öl zuvor fein verrieben und in emulsionsartiger Mischung verstäubt werden.

Einfacher und glücklicher aber wurde mit einem Schlage das Problem durch die Beobachtung gelöst, daß Nickeloxyde bessere und weniger empfindliche Reduktionskatalysatoren für Fettsäuren und ihre Glyceride sind, als metallisches Nickel.[1])

Diese Beobachtung war überraschend. Zwar waren Metalloxyde bereits zur katalytischen Hydrogenisation einer größeren Anzahl ungesättigter Verbindungen mit Erfolg von Ipatiew benutzt worden, wie dies in meiner ersten Abhandlung[2]) gebührend hervorgehoben ist, seine Erfolge mit Metalloxyden waren aber an die Hochdruckmethode gebunden, welche für die Technik keinen Nutzen erwarten ließ. Unter gewöhnlichem Druck sind Nickeloxyd und Kupfer im allgemeinen als Reduktionskatalysatoren völlig oder so gut wie völlig unwirksam, wie Ipatiew selbst für verschiedene Fälle festgestellt hat[3]), und wie mir für andere Fälle die eigene Untersuchung ergab. Es ist mir weder gelungen, geschmolzenes Anthracen oder Phenanthren, noch auch Zimtsäure mit Hilfe von Nickeloxyd bei 255° unter gewöhnlichem Druck zu hydrogenieren. Die freien Fettsäuren und ihre Glyceride bilden tatsächlich eine Ausnahme von der Regel.

Aus der vorstehenden, dem historischen Entwickelungsgang der Ölhärtung nach sicheren Quellen folgenden Darstellung geht hervor, daß an der Lösung der technischen Aufgabe, Fettsubstanzen zu hydrogenieren, von verschiedenen Seiten in unabhängiger Weise gearbeitet worden ist.

Wenn Meigen und Bartels sich erlauben, meinen und meiner Mitarbeiter Anteil hieran in wegwerfender Weise als „Nacherfindungen“ zu bezeichnen, so wird dies mit allem Nachdruck zurückgewiesen. Gewiß ruht jeder wissenschaftliche und technische Fortschritt — Meigens, Normanns und meine Arbeit mit eingeschlossen, — auf den Schultern der Vorgänger. Das Patent 141029 von Leprince & Siveke ist aus den Arbeiten von Sabatier und Senderens hervorgegangen. Die Erkenntnis der katalytischen Brauchbarkeit der Nickeloxyde für die Hydrogenisation der Fettsubstanzen

---

[1]) Bedford, Erdmann und Williams, D.R.P. Nr. 266438 vom 17. März 1911, engl. Patent Nr. 29612 vom 20. Dezember 1910.

[2]) Dies. Journ. [2] 87, 427 (1913).

[3]) Ber. 41, 1004 und 1007 (1908); 42, 2090 (1909).

ist angeregt worden durch die Arbeiten von Ipatiew, nicht aber durch Normanns Verdienst, da letzterer bis 1910 überhaupt nichts über Ölhärtung in einer Fachzeitschrift veröffentlicht hat, und sein in der Patentschrift niedergelegtes Verfahren der Nachprüfung durch Sachverständige nicht Stand hielt[1]), ohne daß Normann sich überhaupt dazu äußerte.

Durch das deutsche Patent 266438 ist auf Grund durchaus selbständiger Arbeiten zuerst von uns festgestellt worden, daß ungesättigte freie Fettsäuren und deren Glyceride mit Hilfe fein verteilter Metalloxyde, besonders Nickeloxyd, als Wasserstoffüberträger leichter hydrogeniert werden als durch die entsprechenden Metalle. Zurzeit dieser Patentanmeldung auf das Nickeloxydverfahren, d. h. fast 7 Jahre nach der Erteilung des deutschen Patentes auf das Nickelverfahren, wurden nirgends in Deutschland fette Öle fabrikmäßig gehärtet. Wenn Meigen erklärt: „lediglich der zu hohe Preis des technischen Wasserstoffs hat seine (des Normannschen Verfahrens) Anwendung im großen verzögert", so zeugt dies von einer merkwürdigen Unkenntnis der Entwickelung der chemischen Industrie. Jeder mit diesem Gebiet Vertraute weiß, daß, infolge der seit 1895 erfolgten Inbetriebsetzung elektrochemischer Fabriken, im Jahre 1902 bereits viele Millionen Kubikmeter

---

[1]) Lewkowitsch schrieb im Journ. Soc. Chem. Ind. 27, 490 (1908): „As far as I am aware no stearic acid has been made by this process on a commercial scale." Er erklärte 1913 vor dem Londoner Gericht unter seinem Eide, daß er sich jahrelang erfolglos bemüht habe, nach Dr. Normanns Patentbeschreibung ungesättigte Fette zu härten. — E. C. Kayser, der Dr. Normanns Verfahren genau kannte, sagt in dem amerikanischen Patente Nr. 1004085: „Though it is known in a general way that unsaturated fatty acids or their glycerids may be converted into the corresponding saturated compounds by treatment with gaseous hydrogen in presence of certain finely divided metals, acting as catalysers. the process cannot be commercially exploited without special methods." — Derselbe spricht sich über die Mängel, welche das Nickelpulver als Katalysator für technische Ölhärtung unbrauchbar machen, ausführlich aus in der amerikanischen Patentschrift Nr. 1004034. — Unter dem 28. Juli 1908 schrieben mir die von Leprince & Siveke bevollmächtigten Patentanwälte Brandt und Fude: „Das Patent Nr. 141029 ist allerdings bisher im Versuchsstadium gewesen." Meigen und Bartels hingegen glauben zu wissen: „Das Verfahren an sich war von vornherein völlig durchgearbeitet und brauchbar"!

Wasserstoff nutzlos in die Luft entwichen, weil man keine Verwendung dafür hatte.[1]) Wie bereit wären diese Fabriken gewesen, ihren Wasserstoff für die Ölhärtung billig zur Verfügung zu stellen, wenn das Verfahren nur technisch reif gewesen wäre!

Ich wende mich jetzt zur Widerlegung der von Meigen aus seinen eigenen Versuchen gezogenen Schlußfolgerungen und stelle zunächst die grundlegenden experimentellen Tatsachen nochmals genau fest.

Die Hydrogenisation durch Nickeloxyd und durch Nickelmetall.

Wenn man 1 kg Baumwollsamenöl mit 5 g Nickeloxyd, hergestellt durch schwaches Glühen von Nickelnitrat, auf 250° erhitzt und einen Strom reinen Wasserstoffgases in einer Stärke von 20—25 Liter in der Minute durch die Flüssigkeit treibt, so wird nach Verlauf einer halben Stunde diese Flüssigkeit tintenartig schwarz. Läßt man nach 2—3 Stunden erkalten, so erstarrt die Masse zu festem Talg, in welchem der Katalysator suspendiert ist. Es kann zu diesem Versuch auch Nickeloxyd des Handels (z. B. „Nickeloxyd kobaltfrei" von Kahlbaum oder Merck) dienen, vorausgesetzt, daß es rein ist und bei der Prüfung höchstens Spuren von Chlor und Alkali ergibt.

Die Hydrogenisation erfolgt beim Baumwollsamenöl auch bei 220°, bei Ölsäure, wie neuerdings gefunden wurde, sogar schon bei 180°—185°.

Stellt man nun einen Vergleichsversuch in der Weise an, daß 5 g des nämlichen Nickeloxydpräparates zunächst nach Sabatier bei 280°—300° 1 Stunde lang im Wasserstoffstrom unter wiederholtem Umschütteln reduziert, dann, durch eine Wasserstoffatmosphäre geschützt, in das vorgewärmte Baum-

[1]) So verfügte Griesheim-Elektron bereits im Jahre 1900 in Griesheim, Bitterfeld und Rheinfelden zusammen über etwa 11500 P.S. zur Elektrolyse von Chloralkalien. Es entspricht dies nach damaligen Verhältnissen einer Jahresproduktion von 21850 t Kalihydrat (bzw. 16100 t Natronhydrat), wobei etwa 4½ Millionen cbm Wasserstoff entwichen. Hierzu kamen bald darauf die großen Anlagen der Badischen Anilin- und Sodafabrik (mit 8000 P.S.), dann die deutschen Solvaywerke, die Höchster Farbwerke und noch verschiedene andere Fabriken.

wollsamenöl (1 kg) geschüttet und dieses in derselben Weise wie beim ersten Versuch mit Wasserstoff behandelt wird, so findet keine feine Verteilung des Nickels statt. Die Flüssigkeit wird nicht tintenartig, vielmehr setzt sich beim Abstellen des Wasserstoffstromes das Nickelpulver schnell zu Boden, das darüber stehende Öl ist hell und klar. Letzteres wird auch bei vielstündigem Durchleiten von Wasserstoff nicht fest. Es tritt mit $^1/_2$% Nickelkatalysator überhaupt keine Hydrogenisation ein, wenn nicht durch besondere Maßnahmen das Nickel bzw. das zu seiner Herstellung dienende Oxyd in den Zustand allerfeinster Verteilung gebracht wird.

Verwendet man statt 5 g 50 g, also statt $^1/_2$% 5% des Öles an Nickeloxyd zur Herstellung des metallischen Katalysators, so findet eine langsame Hydrogenisation statt. Nickeloxyd (Kahlbaum), bei 300° zu Nickel reduziert, härtete die 20fache Menge Speisecottonöl im Laufe von 5 Stunden auf 32°, das nämliche unreduzierte Nickeloxyd hingegen die 140fache Menge Speisecottonöl im Laufe von 2 Stunden auf 53,7°.

Unreinere Öle, wie Japanfischtran, Sulfuröl, ägyptisches Cottonöl, lassen sich mit metallischem Nickel als Wasserstoffüberträger überhaupt kaum härten, während mit dem gegen Vergiftung weniger empfindlichen Nickeloxydkatalysator die Härtung glatt von statten geht.

Es seien auch noch zwei Parallelversuche mit Leinöl, welches aus baltischer Saat frisch gepreßt war, angeführt. Das Nickeloxyd für diese beiden Versuche war hochvoluminös, hergestellt nach D.R.P. Nr. 260009 vom 19./XII. 1911 durch Eintropfen einer mit Zuckerlösung vermischten konzentrierten Nickelnitratlösung in eine glühende Quarzmuffel. Es soll im folgenden als Nickeloxyd (vol.) bezeichnet werden.

a) 250 g des Leinöls wurden im Bodenrohrkolben bei 200° mit 1,25 g Nickeloxyd (vol.) vermischt und bei 255° bis 260° mit einem Wasserstoffstrom von 25 Liter in der Minute hydrogeniert.

b) 1,25 g Nickeloxyd (vol.) wurden bei 270° 1 Stunde lang im Wasserstoffstrom reduziert, dann unter Vermeidung von Luftzutritt in 250 g des Leinöls geschüttet, welches im Bodenrohrkolben unter Wasserstoffdurchleiten auf 200° vorgeheizt war. Es wurde dann ebenfalls bei 255°—260° ein

Gasstrom von 25 Liter in der Minute mehrere Stunden lang durchgedrückt.

Zeit Stunden	Temperatur	Erstarrungspunkt der gezogenen Probe	
		a	b
1	260°	Beginnende Härtung bei tintenschwarzer Färbung	Probe bleibt hell und flüssig
2	240°	30,7°	„
3	260°	40,3°	„
4	253°	46,5°	„
4½	261°	47,2°	„
	abgebrochen		
7	260°	—	„

Während das Leinöl bei Versuch a in klingend harten Talg verwandelt war, blieb b auch beim Stehen flüssig.

Diese einfachen, beliebig von Jedermann zu wiederholenden Vergleichsversuche zeigen durch ihre Begleiterscheinungen wie durch ihr Ergebnis aufs deutlichste, daß die Wasserstoffübertragung in verschiedenartiger Weise vor sich geht, je nachdem Nickeloxyd oder pyrophores Nickel als Katalysator dient.

Ich habe die Bedingungen, unter denen ich gearbeitet und die Hydrogenisationsgeschwindigkeit des Nickeloxydes und des metallischen Nickels miteinander verglichen habe, genau beschrieben — und wünschte, Meigen und Bartels hätten dies auch getan. Das ist nicht der Fall. Es genügt nicht, wenn sie Kurven veröffentlichen, wie sie, teilweise mit identischen Zahlen, von dem chemischen Laboratorium der Ölwerke Germania im Einspruchsverfahren dem Patentamte eingereicht worden sind, und dabei erklären, diese Linien stellten den Verlauf der Reduktion von Baumwollöl mit metallischem Nickel bzw. mit Nickeloxyd dar. Wenn Meigen und Bartels ihre Veröffentlichung als eine wissenschaftliche Arbeit und nicht nur als ein Parteigutachten betrachtet wissen wollen, wenn sie ferner die Verantwortung für jene Zahlen als selbst ermittelte übernehmen, dann ist es auch notwendig, genau zu

beschreiben, wie sie gewonnen wurden, damit eine Nachprüfung möglich ist. Bezüglich ihrer Kurvenlinien 4 und 5, welche den Verlauf der Hydrogenisation mit Nickeloxyd darstellen sollen, erkläre ich, daß sie bei Anwendung von reinem, fein verteiltem Nickeloxyd ganz und gar nicht dem tatsächlichen Reaktionsverlauf entsprechen.

Schon mit 1% reinem, frisch bereitetem Nickeloxyd (vol.) wird in 2 Stunden bei 240° ein gehärtetes Baumwollsaatöl von der Jodzahl 16,8 erhalten, falls nur 100—150 g Öl zu dem Versuche verwendet werden, bei 2% geht die Hydrogenisation noch viel schneller von statten, denn nach einstündiger Härtung bei 250° betrug der Erstarrungspunkt 54,7°, die Hydrogenisation war also fast vollständig. Wenn Meigen und Bartels nach dreistündiger Behandlung noch die Jodzahl 30—40 festgestellt haben wollen, so liegt die Vermutung nahe, daß sie einen schlechten, unreinen Nickeloxydkatalysator benutzt haben, auf den sich natürlich Vergleichsversuche überhaupt nicht gründen lassen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt, wie bekannt, nicht nur von der Natur des Katalysators, sondern auch von anderen Umständen, besonders von seiner Oberfläche ab. In den Vergleichsversuchen habe ich mich bemüht, alle Nebenumstände nach Möglichkeit gleich zu gestalten. So ist insonderheit das metallische Nickel stets aus einem Nickeloxyd der nämlichen Beschaffenheit gewonnen worden, wie es zum Hauptversuch diente. Die Reduktion des Nickeloxyds im Wasserstoffstrom fand, entsprechend den vorhandenen Literaturangaben, mit großer Vorsicht statt, nämlich bei niederer Temperatur und nicht länger als 1 Stunde lang, um eine Verringerung der Oberfläche durch Sinterung möglichst zu vermeiden. Freilich ergibt der Härtungsversuch dann beim Nickeloxyd ohne jedes Zutun eine große Oberfläche durch die von selbst eintretende kolloide Verteilung, welche beim metallischen Nickel unterbleibt. Wenn Meigen und Bartels zur Vergrößerung der Oberfläche des metallischen Katalysators besondere Maßnahmen angewandt haben, so wäre dies mitzuteilen. So, wie sie sind, ist mit ihren Angaben schlechterdings nichts anzufangen. Oder halten es die Verfasser tatsächlich für wissenschaftliche Vergleichsversuche genügend, wenn sie die Herstel-

lung ihres Nickelkatalysators mit den Worten beschreiben: „es war ein technischer Katalysator?“ Das soll also wahrscheinlich heißen: Ein Nickelkieselgurkatalysator, nach einem Geheimverfahren hergestellt, von dem gar nicht feststeht, ob wirklich reines metallisches Nickel auf seiner Oberfläche niedergeschlagen ist, oder etwa — Nickelsuboxyd!

Wenn es schon durch die von mir beschriebenen Vergleichsversuche ausgeschlossen erscheint, daß die wasserstoffübertragende Wirkung des Nickeloxyds nur infolge einer Reduktion zu metallischem Nickel zustande kommt, da ja unter gleichen Bedingungen das reduzierte Nickel nur eine sehr schwache wasserstoffübertragende Wirkung ausübt, so ergibt sich der nämliche Schluß, daß hier nicht Nickel, sondern ein Nickeloxyd der Katalysator ist, mit voller Sicherheit aus der chemischen und physikalischen Untersuchung des wiedergewonnenen Katalysators. Diese kompliziert sich allerdings dadurch, daß es nicht gelingt, durch Extraktion mit indifferenten Lösungsmitteln alle organische Substanz zu entfernen. Zur Isolierung läßt man am besten den fein suspendierten Niederschlag in einem Glaskolben absitzen, den man einen Tag lang in Wasser von 60° stellt. Der Kolben wird nach dem Erkalten zerschlagen, die untere schwarze Schicht des festen Kuchens mechanisch von dem hellen Talg getrennt und in eine Soxhletextraktionshülse mit dichter Einlage, wie sie von der Firma Schleicher & Schüll in Düren geliefert wird, gegeben. Man extrahiert 20 Stunden lang mit siedendem Benzol im Soxhletextraktionsapparat, trocknet im Vakuum, bringt den Rückstand in eine neue Extraktionshülse und extrahiert ihn nochmals 20 Stunden lang mit Benzol. Man erreicht so, daß der wiedergewonnene, im Vakuum von Benzol befreite Katalysator nicht mehr als höchstens 3,5% Kohlenstoff enthält.

Das so erhaltene kohlschwarze Pulver zeigt reduzierende Eigenschaften, es entwickelt mit Salpetersäure Stickoxyd, mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff, es färbt wäßrige Lösungen von Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure blau, unterscheidet sich also in dieser Hinsicht nicht von fein verteiltem Nickel. Indessen wurde schon früher auf analytischem Wege dargetan, daß der Reduktionsgrad der Substanz, dessen Maß der entwickelte Wasserstoff ist, keineswegs mit der Dauer

des Gebrauchs als Katalysator regelmäßig zunimmt, daß sich also das Nickeloxyd im ungesättigten fetten Öle ganz anders verhält, als in einer reinen Wasserstoffatmosphäre, durch die es bei 250° binnen Kurzem, und zwar je länger je vollständiger, zu metallischem Nickel reduziert wird.

Ich habe ferner zwei Methoden angegeben, durch die sich Nickel und Nickelsuboxyd unterscheiden lassen, nämlich die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und die Carbonylreaktion. Mit Hilfe dieser beiden Methoden stellte ich fest, daß sich in dem wiedergewonnenen Katalysator kein metallisches Nickel nachweisen ließ, daß die reduzierenden Eigenschaften demnach auf ein niederes Nickeloxyd zurückgeführt werden müssen. Dadurch wird die Schlußfolgerung noch bekräftigt, die ohnedies angesichts der eingangs dieses Abschnittes angeführten Vergleichsversuche feststand: Nickeloxyde vermögen direkt Wasserstoff auf ungesättigte Fette und Fettsäuren zu übertragen. Dieser Schluß ist durch Meigen und Bartels in keiner Weise erschüttert worden.

Die Einwände von Meigen und Bartels.

Meigen und Bartels beschränken sich auf die Erklärung, daß sie bei einigen Versuchen mit Hilfe der von mir angegebenen Methoden im wiedergewonnenen Katalysator Nickel nachgewiesen hätten. Sie wollen daraus schließen, daß Nickeloxyde nur dann als Katalysatoren bei der Reduktion ungesättigter Fettsubstanzen wirken, wenn sie vorher zu Metall reduziert worden sind.

Dieser Schluß ist natürlich ganz verfehlt. Die Hauptfrage ist nicht die, ob durch irgendwelche besonderen Umstände eine Reduktion des Nickeloxydes bis zu metallischem Nickel während der Ölhärtung herbeigeführt werden und dieses Nickel dann am Schlusse des Versuchs qualitativ nachgewiesen werden kann. Vielmehr handelt es sich um die Frage: Sind Nickeloxyde oder ist ein bestimmtes Nickeloxyd imstande, Wasserstoff katalytisch zu übertragen?

Daß die Anwendung von Nickeloxyd für die Hydrogenisation außerordentlich günstig wirkt, ist meines Erachtens durch die vorangestellten Parallelversuche bereits so schlagend bewiesen, daß es keine grundsätzliche Bedeutung mehr besitzt,

festzustellen, ob gleichzeitig mit der Übertragung des Wasserstoffs auf die ungesättigte Substanz eine Reduktion des Katalysators bis zum Metall vermieden werden kann.[1]) Die Sache liegt demnach so, daß jeder erfolgreiche, ohne Nickelbildung verlaufene Hydrogenisationsversuch, der in einem beliebigen Stadium der Härtung abgebrochen sein kann, den Beweis entscheidend vervollständigt, daß ein Nickeloxyd der Katalysator ist und dem Metall bei diesem Prozeß keine Bedeutung für die Wasserstoffübertragung zukommt, daß hingegen alle Versuche, bei denen etwas Nickel qualitativ gefunden wird, nicht das Gegenteil beweisen.

Hydrogenisationsversuche ohne Nickelbildung.

Ein mehrjähriges Studium dieser Frage hat mir nun nicht durch einen, sondern durch hunderte von Versuchen in großem und kleinem Maßstab gezeigt, daß sich leicht die Bedingungen einhalten lassen, unter denen bei der Hydrogenisation von Fettsäuren und Fetten Nickel nicht entsteht. Für die exakte Durchführung solcher Versuche ist es vor allen Dingen notwendig, Öle zu wählen, welche keine reduzierenden Verunreinigungen enthalten, weil diese durch eine nebenher laufende Reaktion aus Nickeloxyd Metall bilden können. Obwohl hierauf schon in der ersten Veröffentlichung[2]) ausdrücklich hingewiesen wurde, scheinen Meigen und Bartels diese notwendige Maßregel nicht beachtet zu haben, und ich sehe hierin die Hauptquelle ihrer Irrtümer. Denn für die meisten ihrer Versuche verwendeten sie sogenanntes „reinstes, raffiniertes Baumwollöl". Nun aber enthalten fast alle unter dieser Bezeichnung im Handel befindlichen Speisecottonöle reduzierende Substanzen, welche aus ammoniakalischen Silbersalzlösungen bei 100° Silber abscheiden.

Es beruht hierauf die jedem Ölfachmann bekannte Bechi-

[1]) Wäre die Nickelbildung unvermeidlich, dann wäre die katalytische Wirkung doch nicht anders zu beurteilen, als die von V. Meyer [Ber. 8, 219, Fußnote (1875)] festgestellte Tatsache, daß Hydroxylaminchlorhydrat bei Gegenwart von Platinchlorid durch Wasserstoff zu Salmiak reduziert wird, indem gleichzeitig Platin entsteht, wiewohl metallisches Platin gar nicht imstande ist, Hydroxylaminchlorhydrat katalytisch zu reduzieren.

[2]) Dies. Journ. [2] 87, 488, Fußnote (1913).

sche Reaktion[1]), welche geradezu zur Erkennung des Baumwollsamenöles vorgeschlagen ist. Für die in meiner ersten Veröffentlichung angegebenen Versuche[2]) hatte ein von der Akener Speiseölfabrik G. m. b. H. bezogenes Baumwollsamenöl gedient, welches durch Abtreiben mit Wasserdampf im Vakuum gereinigt war.[3]) Auch im Laboratorium läßt sich diese Reinigung leicht ausführen. 1 kg Speisecottonöl wird in einen starken, mit Kühler und Vorlage verbundenen Rundkolben gegeben, der Destillationsapparat mit einer kräftigen Luftpumpe verbunden und bei 160° 6 Stunden lang abgeblasen, wobei die reduzierenden flüchtigen Substanzen, wahrscheinlich Aldehyde, in das Destillat übergehen. Das so gereinigte Öl bleibt, wenn 10 ccm davon mit 5 ccm einer 2prozent., mit einigen Tropfen Ammoniaklösung versetzten Silbernitratlösung auf dem Wasserbade digeriert werden, unverändert, während die nicht mit Wasserdampf behandelten raffinierten Speisecottonöle, die ich zu verschiedenen Zeiten von F. Thörl in Harburg a/E. bezogen habe, bei dieser Prüfung sämtlich starke Silberreduktion ergaben.[4])

Für die Hydrogenisationsversuche der nachfolgenden Tabelle I wurden außer diesem im Laboratorium gereinigten Baumwollsamenöl noch selbst hergestelltes, durch die Analyse als rein befundenes Triolein, sowie reinste Ölsäure von Merck verwendet.

---

[1]) Z. anal. Chem. 33, 561 (1894); Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, IV. Aufl., 1903, S. 635 ff.

[2]) Dies. Journ. [2] 87, 438 ff. (1913).

[3]) Jetzt arbeitet die genannte Firma nicht mehr nach diesem Verfahren.

[4]) Daß mit solchem Öl der von Bedford und mir in diesem Journ. [2] 87, 448 (1913) mit Silberoxyd beschriebene Versuch nicht gelingen kann, ist selbstverständlich. Dieser Versuch wurde seinerzeit von Bedford in England mit englischem Cottonöl ausgeführt und das wiedergewonnene Silberoxyd mir übersandt; es enthielt, wie ich mit Sicherheit festgestellt habe, keine Spur metallischen Silbers. Bei Wiederholung des Versuchs mit hiesigen Baumwollsaatölen des Handels, welche durch Abtreiben mit Wasserdampf gereinigt waren, ist mir der Versuch nicht in gleicher Weise gelungen, da eine teilweise Reduktion des Silberoxyds zu Silber durch Behandlung mit Wasserstoff bei 260° eintrat. Ich bin überzeugt, daß die Art des Öles, vielleicht auch die Bereitung des Silberoxyds, die Ursache dieses verschiedenartigen Verhaltens ist.

Tabelle I.

a) Baumwollsamenöl mit Wasserdampf gereinigt.

Nr.	Öl g	Katalysator	g	Temp. °C	Zeit Stunden	Gas Liter/Min.	E.-P. °C	Leitfähigkeit	Bemerkungen
1	100	NiO (vol.)	1	210—220	3	10	57,2	0	Keine Carbonylreaktion
2	500	„	5	225	1½	20	27,8	0	Ni = 74,3 % [1]), H = 102 ccm [2])
3	800	„	8	255 218	½ 2	20	42	0	
4	700	„	7	235—238	3½	25	40	0	
5	700	„	7	240—243	2¼	25	39,5	0	
6	500	„	5	250—255	2½	10	45	0	Extraktion im CO_2-Strom
7	700	NiO (K)	8	240—244	5	25	33,5	0	
8	800	„	8	250 230	1 1¼	20	32,3	0	
9	800	„	8	250 230—240	1 1¼	20	37,7	0	Extraktion im CO_2-Strom
10	700	$Ni(OH_2)$	11	239—243	3¾	25	43,5	0	
11	700	„	11	240—245	2¼	25	30	0	
					b) Synthetisches Triolein.				
12	80	NiO (vol.)	1	210—220	3	ca. 5	22,5		Keine Carbonylreaktion
13	80	„	1	210—220	4	ca. 5	28		Keine Carbonylreaktion
14	140	„	1	255	2½	10	fest (E.P. nicht bestimmt)	0	Extraktion im CO_2-Strom
					c) Ölsäure (Merck).				
15	100	NiO (vol.)	1	220—225	3	2	55,6	0	Ni = 76,4 % [1]), H = 80,7 ccm [2])
16	100	„	1	200	6	2	57,3	0	C = 3,58 %, H = 0,95 %
17	100	„	1	180—185	8	2	56	0	Ni = 76,9 % [1]), H = 81,9 ccm [2])

[1]) Nickelgehalt des wiedergewonnenen Katalysators. [2]) Diese Zahl bezieht sich auf die aus 1 g wiedergewonnenem Katalysator mit Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffmenge (reduziert auf 0°, 760 mm).

Zur Erläuterung der Tabelle sei noch folgendes bemerkt:

In der 3. Vertikalreihe findet sich der benutzte Katalysator angegeben, wobei NiO (vol.) das nach D.P.R. Nr. 260009 hergestellte voluminöse Nickeloxydul bedeutet, NiO (K) Kahlbaumsches „Nickeloxyd kobaltfrei" und $Ni(OH)_2$ ein durch Fällung einer Nickelsalzlösung mit Natronlauge und gutes Auswaschen hergestelltes Präparat, Kolumne 5 gibt die Temperatur an, bei der die Hydrogenisation stattfand. Sie ist nicht unnütz hoch gewählt; in mehreren Fällen wurde in der ersten Stunde oder der ersten halben Stunde auf 250° erhitzt und die Temperatur dann ermäßigt. In Kolumne 6 ist die Zeitdauer der Härtung, in 7 die Stärke des durchgedrückten Wasserstoffstromes, in 8 der Erstarrungspunkt (E.-P.) des gehärteten Fettes nach beendetem Versuch angeführt. Es sei hier bemerkt, daß der Erstarrungspunkt mir mehr maßgebend erscheint als die Jodzahl, da diese bei eintretenden Polymerisationen ein falsches Bild geben kann.

Bei sämtlichen Versuchen wurde mit größter Sorgfalt der Katalysator wiedergewonnen. Durch Extraktion mit siedendem Benzol soweit als möglich von organischen Stoffen befreit, pflegt er nach 2maliger Wiederholung dieser Maßnahme, wie bereits erwähnt, nicht mehr als 3—3,5% Kohlenstoff zu enthalten. Das im Vakuum getrocknete schwarze Pulver wurde zur Pastille gepreßt und in der früher von mir angegebenen Weise auf elektrische Leitfähigkeit untersucht. Das Zeichen 0 in der 9. Vertikalreihe bedeutet, daß bei dieser Untersuchung ein in den Stromkreis von 18 Volt Klemmenspannung geschaltetes Milliampèremeter keinen merkbaren Ausschlag gab.

In einer Anzahl von Versuchen (bei Nr. 1, 6, 9, 14) wurde die Extraktion im Kohlensäurestrom vorgenommen und auch bei den sonstigen Operationen ängstlich jede Berührung des wiedergewonnenen Katalysators mit Luft vermieden. Das Ergebnis wurde dadurch kein anderes, und die Vorsichtsmaßregel ist überflüssig. Es wurde bereits in der ersten Abhandlung[1]) darauf hingewiesen, daß auch pyrophores Nickel, welches mit Benzol in Berührung gewesen ist, keine schnelle spontane Oxydation an der Luft erleidet.

[1]) Dies. Journ. [2] 87, 447 (1913).

Wo Nickel im wiedergewonnenen Katalysator, wenn auch nur in einigen wenigen Prozenten, wirklich vorhanden ist, da wird es durch die Prüfung auf elektrische Leitfähigkeit auch gefunden, wie häufige Kontrollversuche mir gezeigt haben.[1])

Bei den Versuchen Nr. 1, 12, 13 wurde die Abwesenheit von Nickel durch das Ausbleiben eines Nickelspiegels bei der Carbonylprobe bestätigt. Dabei wurde das Kohlenoxyd direkt in das schwach erwärmte gehärtete Fett eingeleitet. Auf die richtige Ausführung dieser Probe komme ich noch in einem besonderen Abschnitt zurück.

Nickelbildung aus besonderen Ursachen.

In den Fällen, wo ich bei der Ölhärtung mit Nickeloxyd Bildung von metallischem Nickel beobachtet habe, ließ sich das immer auf bestimmte Gründe zurückführen, vornehmlich auf zwei:

a) Unreinheit der Öle,

b) Überhärtung bei hoher Temperatur.

In Tabelle II (S. 487) sind solche Fälle aufgeführt.

Die Nickelbildung in den Fällen 18 und 19 ist nach dem über die Handelscottonöle Gesagten leicht verständlich. Wie die in diesen Ölen enthaltenen Verunreinigungen bei Wasserbadtemperatur ammoniakalische Silberlösung reduzieren, so vermögen sie bei der Ölhärtung auch Nickel zu reduzieren, ohne daß dieser Vorgang mit der Hydrogenisation etwas zu tun hat.

Ein anderer Grund liegt bei den Versuchen 20 und 21 vor: Wenn ein bereits hochgehärtetes Öl, wie reines Cottonöl oder Leinöl, in Gegenwart des Nickeloxydkatalysators weiter bei 260° mit Wasserstoff behandelt wird, so greift der Wasserstoff, welcher von keiner ungesättigten Substanz mehr aufgenommen wird, den Katalysator selbst an und erzeugt

---

[1]) Es sei hier bemerkt, daß sich zwar nicht im Härtungsprozeß, wohl aber dadurch, daß man Nickel unter Äther oder in einem fetten Öl (Cottonöl, Leinöl) mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens zerstäubt, auch kolloidale Lösungen metallischen Nickels erhalten lassen, die bis zur Undurchsichtigkeit dunkel gefärbt sind. Verdampft man den Äther oder filtriert man die Öllösung durch ein Pukallfilter, so zeigt in diesem Falle der Rückstand gute elektrische Leitfähigkeit.

Tabelle II.

Nr.	Öl	g	NiO (vol.) g	Temp. ° C	Zeit Stunden	Gas Liter/Min.	E.-P. ° C	Leitfähigkeit	Bemerkungen
18	Raffin. Cottonöl (Thörl)	800	8	230—246	3	20	39	+	
19	Speisecottonöl (Thörl)	150	1,5	260	1	10	39,2	+	
20	Auf 57° gehärtetes reines Cottonöl	400	4	260	6	15		+	Katalysator ist ausgeflockt
21	Gehärtetes Laplataleinöl	200	2	260	6	15		+	do., H = 294 ccm
22	Auf 57,5° gehärtetes reines Cottonöl	125	1,25 [1]	195—200	5½	15		0	Keine Ausflockung
23	Laplataleinöl	200	2	260 200	1 8½	15	52,7	0	Keine Ausflockung
24	Ölsäure (Merck)	200	2	250 200	1 15	5	63	0	Ni = 75,2 % H = 104 ccm

Nickel. Zugleich mit der Nickelbildung wird der Katalysator ausgeflockt.[2])

Hierzu muß die Temperatur indessen eine bestimmte Höhe haben; bei 200° erfolgt die Reduktion zu Metall im Öle[3]) noch nicht, weder bei gehärtetem Cottonöl, wie Versuch 22 zeigt, noch bei Leinöl oder Ölsäure. Das Laplata-Leinöl (Versuch 23) wurde nur 1 Stunde lang bei 260°, dann 8½ Stunden lang bei 200° hydrogeniert. Nach 3 Stunden betrug der Erstarrungspunkt 46,2° und nahm in den letzten Stunden überhaupt nicht mehr zu. Trotzdem blieb der Katalysator gut verteilt (flockte nicht aus), und Nickelbildung trat bei 200° nicht ein. Mit analogem Ergebnis konnte Ölsäure (Versuch 24) bei 200° 15 Stunden lang mit Wasserstoff behandelt werden: Nach 9 Stunden war der Erstarrungspunkt 63° und stieg nicht weiter. Aber auch hier wurde kein Nickel gebildet.

[1]) Der Katalysator war schon einmal benutzt und wiedergewonnen.

[2]) Ein solcher nickelhaltiger, ausgeflockter Niederschlag ist unbrauchbar zur Wasserstoffübertragung. Nickelbildung muß also bei dem Nickeloxydhärteprozeß mit möglichster Sorgfalt vermieden werden.

[3]) Im Gegensatz zu dem Verhalten des Nickeloxyds in einer reinen Wasserstoffatmosphäre, durch die es bei 200° bis zu Nickel reduziert wird.

Hingegen sind die Bedingungen für eine Nickelbildung dann besonders günstig, wenn für ein leicht Wasserstoff aufnehmendes Öl, wie Baumwollsamenöl, eine hohe Temperatur (260°) und viel Katalysator verwendet wird. Die Hydrogenisation wird dann nämlich so lebhaft, daß die Reaktionswärme die Temperatur im Innern weit über die des umgebenden Ölbades steigen läßt, und diese spontane Erhitzung begünstigt die Nickelreduktion. Für Baumwollsamenöl genügen 0,5 bis höchstens 1% NiO (vol.) vollkommen zur Hydrogenisation.

Zusammensetzung des Katalysators.

Es wurde in der 1. Abhandlung angegeben, daß die aus einem wiedergewonnenen Nickeloxydkatalysator mit Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffmenge nach unseren Analysen niemals die Menge von 233 ccm aus 1 g Substanz erreicht hätte, d. h. diejenige Menge, welche aus einer reinen Verbindung von der hypothetischen Formel Ni_3O zu erwarten ist. Mit dieser Angabe stimmen auch die neueren Analysen wiedergewonnener Katalysatoren völlig überein. Die entwickelte Wasserstoffmenge ist meist noch nicht so groß als die Hälfte jener Zahl (vgl. die Versuche 2, 15, 17, 24 in Tabelle I und II, Vertikalreihe 10) und übertrifft sie nur dann, wenn infolge von offenkundigen Mängeln bei der Ölhärtung Nickel entstanden und durch die Leitfähigkeit nachweisbar war (Versuch 21).

Meigen und Bartels glauben durch zwei Analysen —, die einzigen ihr Arbeit —, mich widerlegen zu können. Mit diesen beiden einzigen Analysen ist meinen Gegnern aber ein eigentümliches Mißgeschick widerfahren. Nach ihnen gab

1. 0,1488 g Katalysator 43,1 ccm H (red. auf 0°, 760 mm) und 0,1316 g Ni (entsprechend 88,4%);

2. 0,0976 g Katalysator 22,6 ccm H (red.) und 0,0725 g Ni (entsprechend 74,6%).

Entgegen den Angaben der Autoren übersteigt nun der Nickelgehalt des Katalysators in diesen Analysen nicht den des Nickelsuboxydes Ni_3O, da dieser 91,7% beträgt. Ebensowenig ist zutreffend, was die Verfasser mit Bezug auf die Wasserstoffentwickelung sagen: „Wollte man diese Analysen-

zahlen auf Nickelsuboxyd (Ni_3O) berechnen, so würde man bei der ersten Analyse 140,4%, bei der zweiten 134,3% erhalten, was natürlich unmöglich ist.“ Denn dieser Behauptung gegenüber läßt sich zunächst feststellen, daß beide Zahlen unrichtig berechnet sind. Die richtige Rechnung ergibt für die erste Analyse nicht 140,4, sondern 124,2%, für die zweite nicht 134,3, sondern 99,4% Ni_3O.

Es empfiehlt sich, zur Vermeidung solcher Irrtümer die entwickelte Wasserstoffmenge, wie oben geschehen, stets auf 1 g Substanz zu beziehen und zu beachten, daß theoretisch entwickelt werden:

Aus 1 g	Mol. H_2	ccm H_2
Ni	1	381,4
Ni_3O	2	233,1
Ni_2O	1	167,9

Aus der Analyse 2 von Meigen und Bartels berechnet sich für 1 g Katalysator eine Menge von 231,76 ccm entwickelten Wasserstoffs, diese Zahl bleibt noch etwas unter der für Ni_3O ermittelten Menge (233,1 ccm). Demnach scheiden 50% des gesamten von Meigen und Bartels gegen mich ins Feld geführten analytischen Materials für ihre Beweisführung infolge Rechenfehlers von vornherein aus. Dies ist um so bedeutungsvoller, als aus der Form der Mitteilung geschlossen werden kann, daß jene beiden zur Veröffentlichung gelangten Analysen den Autoren jedenfalls aus einer größeren Anzahl die höchsten Wasserstoffwerte ergeben hatten.

Die einzig übrigbleibende Analyse genügt offenbar nicht, um die Behauptung Meigens zu beweisen, daß der Nickelgehalt den des Suboxyds „oft“ übersteige. Allerdings ist die entwickelte Wasserstoffmenge hier zu groß, um mit 289,5 ccm für 1 g Katalysator auf ein Nickelsuboxyd der Formel Ni_3O bezogen zu werden. Ich nehme an, daß dieser Katalysator etwas Nickel enthalten hat. Diese Annahme ist keineswegs zwingend, aber sie ist mir die wahrscheinlichere, da bereits feststeht, daß Meigen und Bartels unreines Baumwollsamenöl zu ihren meisten Versuchen verwendet haben. Der bestimmte Nachweis ihrer Fehler wird dadurch erschwert, daß sie jede

nähere Angabe über die Einzelheiten der Versuche, wie Art des Öles, Temperatur, Härtungsdauer unterlassen haben.

Das Ergebnis dieses Versuches, der den viel Wasserstoff liefernden Katalysator erzeugte, würde für die Erklärung des katalytischen Vorganges nur dann von Interesse sein, wenn feststünde, daß er mit einwandfrei reinem Material und unter normalen Versuchsbedingungen angestellt wurde und demnach keine elektrische Leitfähigkeit des Katalysators vorhanden war. Denn dann müßte die vermehrte Wasserstoffentwickelung auf Hydrürbildung zurückgeführt werden.

Eine solche Auffassung bietet weder beim Nickeloxydul noch bei niederen Nickeloxyden theoretische Schwierigkeiten, da man sich hydrierte Nickeloxyde in den Formen: I. H—Ni(OH), II. H—Ni—O—Ni—(OH), III. H—Ni—O—Ni—H u. a. m. leicht vorstellen kann. Derartige Hydrüre müßten mit Säuren teilweise mehr Wasserstoff entwickeln als ein Suboxyd Ni_3O, auf dessen Formel ich mich übrigens auch in der ersten Abhandlung keineswegs festgelegt habe. So muß 1 g des Hydrürs I H_2NiO 291,9 ccm Wasserstoff liefern können, 1 g des Hydrürs III H_2Ni_2O sogar 330,7 ccm.

Die Annahme, daß vielleicht ein Gemenge solcher Nickeloxydhydrüre in dem zur Hydrogenisation benutzten Katalysator vorhanden sind, ist keine rein spekulative, sondern findet eine Stütze in der analytischen Untersuchung des wiedergewonnenen Katalysators. Wird letzterer nach vollständigem Trocknen bei 100° in einem indifferenten Gasstrom oder im Vakuum höher erhitzt, so entweicht, neben geringen Mengen Wasserstoff, Wasserdampf, sobald die Temperatur 250° erreicht hat. Untersucht man den so erhitzten Katalysator, so zeigt er jetzt zuweilen elektrische Leitfähigkeit, d. h. es hat sich durch das Erhitzen Nickel gebildet. In anderen Fällen, gewöhnlich dann, wenn die Härtung nicht hoch getrieben ist, ist auch nach dem Erhitzen kein Nickel nachweisbar. Die folgenden Versuche ergeben das Nähere.

a) NiO (vol.) hatte zum Härten von Leinöl bis auf 46° E.-P. gedient. Härtungsdauer $2^1/_2$ Stunden, anfangs bei 260°, dann bei 205°. Elektrische Leitfähigkeit = 0. Der entfettete Katalysator wurde im trockenen Kohlensäurestrom bis zu fast konstantem Gewicht getrocknet, dann 1 Stunde lang

auf 270° erhitzt, der entweichende Wasserdampf absorbiert und gewogen.

2,6204 g der trockenen Substanz lieferten 0,1162 g = 4,43% H_2O.

Die erhitzte Substanz zeigte elektrische Leitfähigkeit.

b) Nickeloxyd (Kahlbaum) diente zum Härten von mit Wasserdampf gereinigtem Cottonöl bis E.-P. 33,5°. Härtungsdauer 4 Stunden. Temperatur 240°. Elektrische Leitfähigkeit = 0.

1,5108 g des wiedergewonnenen trockenen Katalysators wurde in einem bis auf Kathodenlichtvakuum ausgepumpten zugeschmolzenen Glaskölbchen im Ölbade erhitzt. Bei 200° entweichen spektroskopisch nachweisbare Spuren von Wasserstoff, bei 250° treten plötzlich erhebliche Mengen von Wasserdampf auf, welche in einer angeschmolzenen Vorlage durch flüssige Luft kondensiert werden. Auch lassen sich jetzt etwas größere Mengen Wasserstoff abpumpen. Nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 270°—275° hatte sich 0,0580 g = 3,84% H_2O abgespalten und 3,8 ccm Wasserstoff; daneben war ein wenig Kohlenoxyd entstanden.

Elektrische Leitfähigkeit des erhitzten Katalysators = 0.

c) NiO (vol.) zum Härten von Leinöl bis E.-P. 41° benutzt. Härtungsdauer $3^1/_2$ Stunden. Temperatur 220°—230°.

1,3523 g des wiedergewonnenen Katalysators gaben im hohen Vakuum bei 260°—270° 0,0590 g = 4,36% Wasser ab, daneben etwas Wasserstoff.

d) NiO (vol.), zum Härten von mit Wasserdampf gereinigtem Cottonöl bis E.-P. 42° benutzt, Härtungsdauer $2^1/_2$ Stunden. Temperatur anfangs 255°, dann 218°. Elektrische Leitfähigkeit = 0.

1,7328 g, 1 Stunde lang im hohen Vakuum auf 260° erhitzt, gaben 0,0713 g = 4,11% Wasser und etwas Wasserstoff.

Die erhitzte Substanz zeigte keine elektrische Leitfähigkeit.

Diese 4 Versuche mögen zum Beweise genügen, daß der wiedergewonnene Katalysator wasserstoffhaltig ist, wie beim Erhitzen auf 250° sowohl aus der Abgabe von ein wenig freiem Wasserstoff, wie aus der Abgabe von Wasser geschlossen werden muß. Dieser Wasserstoffgehalt ist für die Wirksamkeit der Nickeloxyde zweifellos von Bedeutung. Wenn man das Nickeloxyd, bevor man es zur Hydrogenisation verwendet, durch Glühen völlig wasserfrei macht und auch das Öl vollständig trocknet, so dauert es lange, bevor der Katalysator

sich verteilt und seine Funktion als Wasserstoffüberträger ausübt. Aber auch in der völlig wasserfreien Form nimmt das zur Katalyse verwendete Nickeloxyd allmählich Wasserstoff auf und zeigt, wie experimentell festgestellt wurde, nach beendeter Härtung wieder die Eigenschaft, beim trocknen Erhitzen auf 250° Wasser und Wasserstoff abzugeben. Dieses Verhalten spricht für die Anwesenheit eines Nickeloxydhydrürs. Je nach der mehr oder weniger starken Beladung mit Wasserstoff kann aus einem solchen beim Erhitzen entweder metallisches Nickel entstehen, oder ein Nickeloxyd, wie die unter I bis III aufgestellten Formeln ohne weiteres erkennen lassen.

Elektrischer Widerstand.

Prof. Tubandt, Vorsteher der Physikalisch-chemischen Abteilung des Universitätsinstituts in Halle, hatte auf meine Bitte die Freundlichkeit, einige Widerstandsmessungen mit gebrauchten Nickeloxydkatalysatoren auszuführen. Das Material dafür lieferten die folgenden unter seiner Kontrolle ausgeführten Härtungsversuche.

Nr. I. 600 g Laplataleinöl wurden unter Zusatz von 6 g NiO (vol.) 3 Stunden lang gehärtet. E.-P. 42°. Härtungstemperatur 260° (1 Stunde) und 210° (2 Stunden). Gasstrom 20 Liter/Min. Extraktion des wiedergewonnenen Katalysators mit Benzol im Kohlensäurestrom.

Nr. II. 500 g durch Destillation mit Wasserdampf gereinigtes Speisecottonöl wurden unter Zusatz von 5 g NiO (vol.) $2^1/_2$ Stunden lang bei 250°—255° gehärtet. E.-P. 44°. Gasstrom 10 Liter/Min. Filtration durch Papier im Kohlensäurestrom, ebenso die Extraktion durch siedendes Benzol (30 Stunden lang) im Kohlensäurestrom.

Nr. III. 500 g mit Dampf gereinigtes Speisecottonöl wurden mit 5 g NiO (vol.), wovon 0,25 g durch 2 stündiges Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 290° zu metallischem Nickel reduziert war, $2^1/_2$ Stunden lang bei 250°—255° gehärtet. E.-P. 44°. Gasstrom 10 Liter/Min. Filtration und Extraktion im Kohlensäurestrom.

Nr. IV. 700 g Leinöl wurden mit 11 g NiO (vol.) 3 Stunden lang gehärtet. E.-P. 49,5°. Härtungstemperatur 260° (1 Stunde) und 200° bis 210° (2 Stunden). Gasstrom 25 Liter/Min.

Nr. V. Härtungsversuch mit synthetischem Triolein, entsprechend dem in Tabelle I aufgeführten Versuche Nr. 13.

Tubandt teilt mir über seine Messungen folgendes mit: „Der sorgfältig entfettete und getrocknete Katalysator wurde in einem Stahlzylinder durch einen Druck von ca.

1000 Atmosphären zu Pastillen von 10,0 mm Durchmesser und 2—5 mm Höhe zusammengepreßt. An die ebenen Endflächen wurden, durch Glimmerblättchen isoliert, mittels einer kleinen Schraubenpresse an Platindrähte angeschweißte Platinbleche fest angedrückt. Zur Erzielung eines sicheren, von Übergangswiderständen möglichst freien Kontaktes mit den Platinblechen wurden die Pastillen an den beiden gegenüberliegenden ebenen Flächen vergoldet. Besondere, auf diesen Punkt gerichtete Versuche zeigten, daß dieses Ziel damit wirklich erreicht wurde.

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten in der Wheatstoneschen Brückenschaltung mit Wechselstrom und Telephon. Die Anordnung gestattete Widerstände von mehreren Millionen Ohm mit Sicherheit zu messen. Daneben wurden auch einige Kontrollmessungen mit Gleichstrom und einem äußerst empfindlichen Galvanometer angestellt.

Ich habe die Messungen des Leitvermögens bei verschiedenen Temperaturen, von Zimmertemperatur bis hinauf zu 300°, ausgeführt. Auf diese Weise ist es möglich, einen Schluß auf die Natur des den Strom leitenden Körpers zu gewinnen.

Katalysator Nr. I.

Temperatur	Spez. Widerstand
16°	>3 000 000 Ohm
150°	1 604 000 „
200°	376 400 „
(1 Stunde lang erhitzt)	
200°	304 700 „
(2 weitere Stunden erhitzt)	
nach Abkühlung auf	
16°	>3 000 000 „

Bei erneuter Erhitzung auf 200° nimmt der Widerstand langsam weiter ab, bei erhöhter Temperatur wird diese Widerstandsabnahme immer schneller, nach 2 stündigem Erhitzen bis auf 300° wurde gemessen:

300°	196,4 Ohm
nach Abkühlung auf	
15°	78 560 „

Der Katalysator zeigt hiernach zunächst das typische Verhalten eines schlechtleitenden Metalloxydes. Er leitet wesentlich schlechter als reines Nickeloxyd, für das bei 17° ein spezifischer Widerstand von 10720 Ohm ermittelt wurde. Das

steht im Einklang mit der auch bei anderen Metalloxyden gemachten Erfahrung, wonach niedere Oxydformen eines Metalls den elektrischen Strom bedeutend schlechter leiten als höher oxydierte Formen.

Eine Besonderheit stellt der Umstand dar, daß bei höherer Temperatur der Widerstand kontinuierlich abnimmt, schließlich aber einen nahe konstanten Wert (bei gleichbleibender Temperatur) erreicht. Die Erklärung liegt vielleicht darin, daß bei höherer Temperatur ein Teil des Suboxyds, da jetzt der die weitere Reduktion hindernde ungesättigte Fettkörper fehlt, durch den von dem Suboxyd okkludierten Wasserstoff zu metallischem Nickel reduziert wird, das eine merkliche Widerstandsverminderung herbeiführt.

Katalysator Nr. II.

Temperatur	Spez. Widerstand
17°	>3 000 000 Ohm
61°	2 266 000 „

bei weiterem langsamen Erhitzen nimmt der Widerstand mit wachsender Temperatur langsam ab, bei 270° erfolgt diese Widerstandsabnahme sehr rapid.

290°	0,206 Ohm
16°	0,1524 „ .

Die Erscheinungen sind analog den im vorigen Versuch beobachteten, nur wird beim Erhitzen so viel Nickel gebildet, daß die Substanz zu einem metallischen Leiter wird. Der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens der Substanz vor dem Erhitzen ist positiv — das Suboxyd ist ein elektrolytischer Leiter des Stromes — nach dem Erhitzen ist der Temperaturkoeffizient negativ (metallische Leitung). Der weitergehenden Reduktion entsprechend, muß der Katalysator mehr Wasserstoff enthalten als der Katalysator I.[1])

Katalysator Nr. III (nickelhaltig).

Temperatur	Spez. Widerstand
13°	1,49 Ohm
60°	1,53 „ .

Dieser Katalysator, dem vor der Härtung 5% fein verteiltes, durch Reduktion von Nickeloxyd im trockenen Wasser-

[1]) Diese Voraussetzung wurde experimentell bestätigt, denn es bildete sich beim Erhitzen des Katalysators II im trockenen Stickstoffstrom erheblich mehr Wasser als beim Erhitzen von I.

stoffstrom gewonnenes, metallisches Nickel zugefügt, und der dann völlig analog dem bei II benutzten behandelt worden war, zeigte von vornherein ausgesprochenes metallisches Leitvermögen (hohes Leitvermögen, negativen Temperaturkoeffizienten).

Der Versuch lehrt zugleich, daß der bei den nickelfreien Katalysatoren gefundene hohe Widerstand nicht etwa auf Übergangswiderstände zurückzuführen ist, denn diese hätten sich dann bei diesem Versuch ebenso geltend machen müssen wie bei jenen.

Katalysator Nr. IV.

Temperatur	Spez. Widerstand
16°	>3 000 000 Ohm
110°	875 000 „
200°	528 000 „
200°	332 000 „

(1½ Stunde später).

Beim längeren Verweilen bei einer Temperatur von 200° nimmt das Leitvermögen langsam, aber kontinuierlich zu, diese Zunahme steigert sich mit weiter wachsender Temperatur rasch, bei ca. 270° ist sie sehr groß, innerhalb etwa 10 Minuten sinkt hier der Widerstand auf sehr kleine Werte.

Bei sinkender Temperatur wurde nunmehr gefunden:

200°	0,867 Ohm
12°	0,676 „

Das Verhalten ist also genau dasselbe wie bei II.

Katalysator Nr. V

verhielt sich hingegen auch nach dem Erhitzen auf 270° seiner Leitfähigkeit nach wie ein Nickeloxyd, nicht wie Nickel.

Alle diese Messungen lehren, daß der gebrauchte Nickeloxydkatalysator metallisches Nickel nicht enthält, jedenfalls nicht in nennenswerten Mengen. Wenn Nickel wirklich vorhanden ist, — sei es, daß man es von vornherein dem Katalysator zufügt, sei es, daß es in dem vom Öl befreiten Katalysator beim Erhitzen durch den okkludierten Wasserstoff erst gebildet wird, so läßt es sich durch Messung des elektrischen Leitvermögens der Substanz auch nachweisen".

Diesen Worten habe ich meinerseits nichts wesentliches hinzuzufügen. Die geringe Abweichung in der Anschauung, daß Tubandt den Wasserstoff als okkludiert betrachtet,

während mir die Annahme chemischer Bindung in Form eines Hydrürs wahrscheinlich ist, kann erst dann praktische Bedeutung gewinnen, wenn es gelingen sollte, ein hydriertes Nickeloxyd in reinem Zustande darzustellen.

Jedenfalls liefern Tubandts Widerstandsmessungen den positiven Beweis, daß die untersuchten Katalysatorsubstanzen zum Typus der Metalloxyde, nicht zu dem der Metalle gehören.

Ein weiterer positiver Beweis ergibt sich aus der Bestimmung einer physikalischen Konstanten, von der noch nicht die Rede war. Es ist dies

Das spezifische Gewicht.[1])

Die spezifischen Gewichte der zur Fetthärtung benutzten, dann entfetteten und im Vakuum getrockneten Katalysatoren wurden im Pyknometer mit Hilfe von 96prozent. Alkohol bestimmt. Wasser ist nicht geeignet, da die Katalysatormasse dadurch schwer benetzt wird. Vor der Bestimmung wurde die Substanz zu einer Pastille gepreßt und diese wieder zerrieben. Die gefundenen Werte sind zusammen mit den für Nickel und Nickeloxyd ermittelten Vergleichswerten in die Tabelle III (S. 497) eingetragen.

Daraus ist zunächst ersichtlich, daß Nickeloxyd und Nickel sich um etwa $2^1/_2$ Einheiten im spezifischen Gewicht unterscheiden. Man sieht ferner, daß ein zum Härten bei hoher Temperatur (260°) benutzter Katalysator annähernd das spezifische Gewicht des angewendeten Nickeloxyds besitzt (Nr. 6, 7), während die Härtung bei niedrigerer Temperatur einen Katalysator entstehen läßt, dessen spezifisches Gewicht noch geringer ist als das des Nickeloxyds (Nr. 8, 9). Erhitzt man indessen einen solchen gebrauchten Katalysator im Vakuum auf 260°, so geht Wasser und etwas Wasserstoff weg und das spezifische Gewicht steigt auf einen Wert, der dem des Nickeloxyds sehr nahekommt (Nr. 10). Der Kohlenstoffgehalt dieser Katalysatorsubstanz war so gering (3,4%), daß der Einfluß dieser Verunreinigung das spezifische Gewicht nicht nennenswert, offenbar nicht mehr als um 1—2 Zehntel, herunterdrücken

[1]) Herr Professor W. Suida in Wien hat zuerst spez. Gewichte gebrauchter Nickel- und Nickeloxydkatalysatoren bestimmt. Ihm verdanke ich den Hinweis auf diesen charakteristischen Unterschied.

Tabelle III.

Nr.	Substanz	Spezifisches Gewicht
1	Nickeloxyd (Kahlbaum), ungepreßt	4,9536
2	Nickeloxyd (vol.), nach D.R.P. Nr. 260009 .	4,8928
3	Dasselbe, gepreßt	5,3930
4	Nickeloxyd (vol.), 1 Stunde lang bei 300°—310° im Wasserstoffstrom zu Nickel reduziert[1] .	7,5948
5	Dasselbe, zur Hydrogenisation von Cottonöl $3^1/_2$ Stunden lang benutzt[2]	8,1419
6	NiO (vol.), zum Härten von aldehydfreiem Cottonöl bei 260°—265° benutzt (E.-P. 33,7°)	4,9486
7	NiO (vol.), zum Härten von aldehydfreiem Cottonöl bei 255°—260° benutzt (E.-P. 41,8°)	5,000
8	NiO (vol.), zum Härten von Leinöl benutzt, $^3/_4$ Stunde lang bei 255°, 2 Stunden lang bei 220° (E.-P. 47,5°)	4,2276
9	NiO (vol.)[3], zum Härten von aldehydfreiem Cottonöl benutzt, $^1/_2$ Stunde lang bei 255°, 2 Stunden lang bei 218° (E.-P. 42°), vgl. Tabelle I Nr. 3	4,5374
10	Dasselbe[3], nach einstündigem Erhitzen im Vakuum auf 260° (elektr. Leitfähigkeit = 0)	5,235

kann. Vergleicht man die gewonnenen Zahlen mit Nr. 5, so geht auch aus diesen Bestimmungen klar hervor, daß ein erheblicher Nickelgehalt in dem beim Nickeloxydverfahren wiedergewonnenen Katalysator ausgeschlossen ist.

Die Nickelcarbonylreaktion.

In der ersten Veröffentlichung[4] wurde angegeben, daß der zum Härten benutzte und entfettete Katalysator beim Behandeln mit Kohlenoxyd unter Druck kein Nickelcarbonyl liefert. Dies wird auch von Meigen und Bartels nicht be-

[1] Das reduzierte Nickel wurde, um ihm seine pyrophoren Eigenschaften zu nehmen, nach Abkühlung im Wasserstoffstrom, in Benzol eingetragen.

[2] Der Hydrogenisationsversuch führte nicht zu nennenswerter Härtung.

[3] Der Kohlenstoffgehalt des wiedergewonnenen Katalysators wurde zu 3,41% C, nach Erhitzen im Vakuum zu 3,45% C bestimmt.

[4] Dies. Journ. [2] 87, 439 (1913).

stritten. Indessen glauben sie feststellen zu können, daß Nickelcarbonyl sich bildet, wenn man den Versuch nicht mit dem zuvor isolierten Katalysator anstellt, sondern das Kohlenoxyd direkt in das gehärtete Fett, in welchem der Katalysator suspendiert ist, einleitet. Das angeblich vorhandene freie Nickel sei sehr empfindlich gegen Luft und müsse vor der Berührung mit dieser geschützt werden. Ich habe diese Angaben einer sorgfältigen und eingehenden Nachprüfung unterzogen, welche zu einer vollkommen befriedigenden Klarstellung des Sachverhalts geführt hat. Er bietet ein lehrreiches Beispiel, wie eine an sich richtige Beobachtung durch Vernachlässigung der vorhandenen Fehlerquellen zu ganz falschen Schlüssen führen kann.

Die erste dieser Fehlerquellen, welche ausgeschaltet werden muß, ist natürlich die bereits genügend gekennzeichnete Unreinheit der Öle. Sie müssen für diese Versuche frei sein von aldehydischen oder sonstigen stark reduzierenden Substanzen. Verwendet man reines, synthetisches Triolein oder das mit Wasserdampf in erwähnter Weise gereinigte Cottonöl und läßt die Einwirkung des Kohlenoxyds nach der ersten von Mond, Langer und Quincke[1]) für Nickelcarbonyl gegebenen Vorschrift bei einer Temperatur von 30° vor sich gehen, so bildet sich in dem erhitzten Glasrohr, welches das entweichende Gas durchstreicht, im Laufe von 15—30 Minuten kein Nickelspiegel.

Die Anordnung war hierbei folgende: 50—100 g des Öles wurde unter Zusatz von 1—2% Nickeloxyd (vol.) im Bodenrohrkolben[2]) auf 28°—33° E.-P. gehärtet. Der Glaskolben wurde dann aus dem Ölbad gehoben, im Wasserstoffstrom abgekühlt und in ein Wasserbad von 30°—35° gesenkt. Dann wurde der Wasserstoff durch reines und trocknes Kohlenoxyd

---

[1]) Journ. Chem. Soc. 57, 751 (1890).

[2]) Nur Gefäße aus Glas sind verwendbar. Wie Meigen und Bartels für wissenschaftliche Versuche, bei denen es sich um den Nachweis einer etwaigen Bildung kleiner Metallmengen oder um die Feststellung katalytischer Wirkungen handelt, Rührbecher aus Kupfer — einem Metall, welches durch mechanische Abreibung, wie durch chemische oder katalytische Wirkung das Ergebnis zu fälschen geeignet ist — verwenden und empfehlen können, ist mir unverständlich.

ersetzt, welches, — hergestellt aus Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure —, aus einem Gasbehälter mittels eines T-Stückes dem Bodenrohrkolben zugeführt wurde. Auf diese Weise wurde eine Umfüllung des gehärteten Fettes und jede Berührung des Kolbeninhalts mit noch so geringen Luftmengen vermieden.

Als Gegenversuch wurde eine kolloidale Öllösung metallischen Nickels, erhalten durch elektrisches Zerstäuben von reduziertem Nickel in Leinöl, gleicher Weise der Einwirkung von Kohlenoxyd unterworfen. Es wurden 50 ccm der kolloiden Lösung, deren Gehalt analytisch zu 0,046 g Nickel festgestellt war, in den Kolben gebracht und beim Durchleiten von Kohlenoxyd bei 30° sofort in dem erhitzten Abzugsrohr ein kräftiger Nickelspiegel erhalten. Ebenso entstand binnen 3 Minuten ein deutlicher Spiegel, als über trocknes metallisches Nickel, welches aus 0,13 g NiO (vol.) mit Wasserstoff reduziert war, bei 34° Kohlenoxyd geleitet wurde.

Durch diese Kontrollversuche ist dargetan, daß, wenn auch nur kleine Nickelmengen vorhanden sind, tatsächlich eine Temperatur von etwa 30° zur Bildung des Nickelcarbonyls und zum Nachweis metallischen Nickels durch sofortiges Auftreten eines Spiegels im erhitzten Abzugsrohr vollkommen genügt. Tritt bei 30° im Laufe einer Viertelstunde im luftfreien trocknen Kohlenoxydstrom kein Spiegel auf, so beweist dies die Abwesenheit metallischen Nickels.

Meigen und Bartels begehen nun einen zweiten, für die Richtigkeit ihrer Schlußfolgerungen verhängnisvollen Fehler, indem sie die Prüfung mit Kohlenoxyd bei einer Temperatur von 80°—90° vornehmen. Sie haben dabei unberücksichtigt gelassen, daß Kohlenoxyd, welches z. B. Gold aus seinen Salzlösungen schon bei gewöhnlicher Temperatur reduziert, ein viel kräftigeres Reduktionsmittel ist als molekularer Wasserstoff.

Leitet man Kohlenoxyd bei 90° über trocknes Nickeloxyd, dann zum Schutz gegen Verstäubung durch ein mit Glaswolle gefülltes Rohr und schließlich durch ein erhitztes Glasrohr, so wird allerdings kein Nickelspiegel erhalten. Trotzdem enthält das abweichende Gas eine geringe Menge flüchtigen Nickels. Dies läßt sich nachweisen, wenn man das Gas durch einen mit wenigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefel-

säure beschickten und im Paraffinbad auf 230° erhitzten Liebigschen Absorptionsapparat streichen läßt, nach $1^1/_2$ Stunden die Schwefelsäure im Porzellantiegel abraucht, den geglühten Rückstand mit Salpetersäure aufnimmt und nach Verdampfen der überschüssigen Säure mit Dimethylglyoxim prüft: Man erhält deutliche Rotfärbung.

Diese Beobachtung wurde wiederholt bestätigt, ich möchte sie indessen nur mit aller Vorsicht deuten. Daß trocknes Nickeloxyd schon bei 90° durch Kohlenoxyd zu Nickel reduziert wird, halte ich dadurch noch nicht für bewiesen. Bei der außerordentlichen Empfindlichkeit der Dimethylglyoximreaktion ist der Einwand möglich, daß trotz der vorgelegten Glaswolle minimale Mengen Nickeloxyd durch den Gasstrom mechanisch bis in die Schwefelsäure mitgeführt seien, oder der andere Einwand, daß das verwendete Nickeloxyd Spuren von Nickel enthalten habe.[1]) Sicher war aber zu erwarten, daß, wenn es sich in der Tat um eine Reduktion des Nickeloxyds zu metallischem Nickel handelte, die Reduktionsgeschwindigkeit sehr wachsen mußte, wenn das Nickeloxyd in der Ölemulsion dem Kohlenoxyd die große Oberfläche einer kolloidalen Verteilung darbietet.

Aus dieser Erwägung ging folgender Versuch hervor.

100 ccm mit Wasserdampf gereinigtes Cottonöl wurde unter Zusatz von 1 g NiO (vol.) $^1/_2$ Stunde lang bei 250°—255° gehärtet, die tintenartige Flüssigkeit dann im gleichen Bodenrohrkolben bei 50° mit trocknem Kohlenoxyd behandelt. Das entweichende Gas strömte durch ein an einer Stelle erhitztes Glasrohr, welches zur Spitze ausgezogen war, und wurde hier entzündet. In den ersten 10 Minuten bildete sich kein Spiegel, ebensowenig schied die Flamme auf einem hineingehaltenen Porzellandeckel dunkle Flecke ab. Nach 17 Minuten begannen sich indessen solche Flecke zu bilden und im Glasrohr trat ein Nickelspiegel auf. Nach 30 Minuten war der Spiegel stark, das Kohlenoxydflämmchen hatte nunmehr einen inneren Kegel mit leuchtender Spitze und schied auf Porzellan starke Nickelflecke ab.

Der Versuch ist mehrfach unter Abänderung der Temperatur wiederholt worden, so bei 60°, bei 70°—75° und bei 80°—85°. Auch hoch gehärtetes Cottonöl (E.-P. 57°) wurde

[1]) Vgl. Ipatiew, dies. Journ. [2] 77, 518, Fußnote (1908).

verwendet, ohne daß dadurch an dem Ergebnis etwas geändert wurde. Stets vergeht einige Zeit, ehe Nickelabscheidung merkbar wird. Aber je höher die Temperatur bei der Behandlung mit Kohlenoxyd ist, um so schneller bildet sich der Nickelspiegel, und die Metallabscheidung in der Flamme wird intensiver.

Indessen ist man leicht geneigt, die Nickelmengen, welche sich auf diese Weise abscheiden, zu überschätzen. Das Gewicht des bei obigem Versuch im Laufe einer halben Stunde bei 50° gebildeten, stark erscheinenden Nickelspiegels betrug nur einige Zehntel Milligramm. Ein anderer, bei 70°—75° eine volle Stunde lang fortgesetzter Versuch lieferte einen Nickelspiegel von 2,2 mg und ein dritter, bei 80°—85° durchgeführter Versuch in einer Stunde einen Spiegel von 2,7 mg.

Die Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur und ihr fast völliges Versagen bei 30° deuten bereits in bestimmter Weise an, daß es sich bei diesem Vorgange um eine Reduktionswirkung des Kohlenoxyds handelt. In exakter Weise ließ sich dies zeigen durch den qualitativen Nachweis und die quantitative Bestimmung des dabei auftretenden Kohlendioxyds. Die Ausführung dieser Bestimmung wurde zunächst so versucht, daß die bei der Elementaranalyse üblichen gewogenen Absorptionsapparate, Chlorcalciumrohr und Kaliapparat, während der Kohlenoxydbehandlung vorgelegt wurden. Beide Absorptionsapparate nahmen hierbei stets zu. Doch war die Zunahme des Kaliapparates nicht bedeutend genug, um als sicherer Beweis der Kohlensäurebildung dienen zu können. Es wurde daher folgendermaßen verfahren:

a) Qualitativer Nachweis der Kohlensäure.

50 ccm in gewohnter Weise mit Nickeloxyd 1 Stunde lang gehärtetes Cottonöl wurde bei 80°—85° mit reinem Kohlenoxyd behandelt. Dieses durchstrich vor dem Eintritt in den Bodenrohrkolben einen gewogenen Kaliapparat, nach Austritt aus dem Kolben ein gewogenes Chlorcalciumrohr, dann ein in flüssige Luft getauchtes Kondensationsfläschchen, einen mit klarem Barytwasser beschickten Liebigschen Absorptionsapparat und schließlich ein mit Bunsenbrenner erhitztes Glasrohr. Es wurden im Laufe einer Stunde $5^1/_2$ Liter Kohlenoxyd durch das System geleitet. Das Barytwasser trübte sich während dieser Zeit nicht, in dem erhitzten Glasrohr erschien nach 20 Minuten ein schwacher, allmählich stärker werdender Spiegel. Als nach einer Stunde das Bad

mit flüssiger Luft entfernt wurde, zeigte sich im Innern des Kondensationsfläschchens ein weißer, mit steigender Temperatur sich verflüchtigender Beschlag. Er bestand aus einem Gemenge von festem Nickelcarbonyl und Kohlendioxyd, denn während der Nickelspiegel im erhitzten Glasrohr sich plötzlich infolge der Verflüchtigung des Beschlages stark vergrößerte, entstand in dem bis dahin klaren Barytwasser eine Trübung von kohlensaurem Baryt.

Der Kaliapparat vor dem Bodenrohrkolben hatte nur 1,2 mg zugenommen, so daß das verwendete Kohlenoxyd sicher keine Spur von Kohlendioxyd enthielt. Auch ließ ein blinder Versuch, bei welchem das Kohlenoxyd durch ungehärtetes Cottonöl geleitet wurde, das Barytwasser völlig klar.

b) Quantitative Bestimmung der Kohlensäure.

Die Anordnung war die nämliche wie bei a). Nachdem 5½ Liter Kohlenoxyd im Laufe von 80 Minuten durch das System geleitet waren, wurde das Kondensationsfläschchen an einem Ende abgeschmolzen, mit dem anderen Ende durch gasdichten Vakuumschlauch an einen gasanalytischen Apparat angeschlossen, der nach Entfernung des Kühlbades das Auspumpen des Fläschchens, sowie das Messen der Gase und das Absorbieren der Kohlensäure mit Kalilauge gestattete. Neben etwa 0,6 ccm Nickelcarbonyldampf fand sich 1,13 ccm (red.) = 2,23 mg CO_2 vor. Wenn man annimmt, daß ein Suboxyd der Formel Ni_2O durch das Kohlenoxyd reduziert worden ist, so entspricht 2,23 mg CO_2 8,9 mg Ni, bei Annahme der Formel Ni_2O 5,9 mg Ni. Durch diese Metallmengen können schon viele starke Nickelspiegel erzeugt werden.

In etwas abgeänderter Art wurde Nachweis und Bestimmung des Kohlendioxyds auch so ausgeführt, daß nach erfolgter Härtung der Wasserstoff im Bodenrohrkolben durch reines Kohlenoxyd verdrängt und der vorher ausgezogene Hals des Kolbens ebenso wie das Bodenrohr zugeschmolzen wurde. Der Kolbeninhalt, bestehend aus gehärtetem Öl mit Katalysator und ungefähr 250 ccm Kohlenoxyd, wurde nun bei einer Temperatur von 80°—85° 2 Stunden lang durcheinander geschüttelt und das Gas dann analysiert. Es enthielt etwa 1% CO_2 und die Gesamtmenge der entstandenen Kohlensäure übertraf noch die des vorigen Versuches.

Durch diese Versuche ist es außer allen Zweifel gestellt, daß Kohlenoxyd bei 80°—85° eine reduzierende Wirkung auf die in der gehärteten Masse enthaltenen Nickelverbindungen ausübt.

Theoretische Betrachtung.

Während Meigen und Bartels ungerechtfertigterweise nur dem metallischen Nickel die Eigenschaft, Wasserstoff zu übertragen, zusprechen wollen, erklärt Brochet[1]) umgekehrt

[1]) Bull. Soc. Chem. 1914, S. 557 (Fußnote).

es nach seinen Untersuchungen für wahrscheinlich, daß ein gewisser Sauerstoffgehalt im Katalysator notwendig sei, und ein von Verunreinigungen oder von Sauerstoff vollständig freies Nickel ganz inaktiv sein würde. Ich kann dieser Ansicht ebensowenig beipflichten wie derjenigen von Meigen und Bartels. Nach den umfassenden Arbeiten von Sabatier und Senderens, die so vielseitig experimentell nachgeprüft worden sind, kann es gar keinem Zweifel unterliegen, daß dem reinen metallischen Nickel in fein verteiltem Zustande, wie ja allgemein anerkannt ist, wasserstoffübertragende Wirkung zukommt. Dieselbe reduktionskatalytische Wirkung —, und zwar bei dem hier interessierenden Falle schon bei gewöhnlichem Druck in erhöhtem Grade —, besitzt das Nickeloxyd, wenn es im Öl der Wasserstoffbehandlung bei höherer Temperatur ausgesetzt wird. Die eigentliche Ursache erblicke ich in beiden Fällen in der Wasserstoff absorbierenden Fähigkeit des Katalysators. Ob diese Fähigkeit beim Nickel physikalischer Natur ist, oder ob das metallische Nickel ein Hydrür von bestimmter chemischer Zusammensetzung zu bilden vermag, ist immer noch nicht entschieden.[1]) Jedenfalls steht fest, daß erhitztes metallisches Nickel sein mehrhundertfaches Volumen an Wasserstoff zu absorbieren vermag. Der Gedanke liegt sehr nahe, eine ähnliche Fähigkeit beim Nickeloxyd vorauszusetzen. Die größte Wahrscheinlichkeit hat eine solche Annahme beim Nickelsuboxyd.

Die Existenzfähigkeit eines Nickelsuboxyds ist heute durch so viele Beobachtungen gestützt, daß an ihr füglich nicht mehr gezweifelt werden kann. Bellucci und Corelli[2]) haben Beweise dafür beigebracht, daß das Mooresche Suboxyd der Formel Ni_2O entsprechen dürfte, ferner haben sie ein Derivat des einwertigen Nickels, das Nickelsubcyanid, NiCN, rein dargestellt. Sabatier hat sich jetzt auch davon überzeugt, daß bei der Reduktion von Nickeloxydul mit Wasserstoff ein intermediäres Produkt auftritt, dem er in einer mit Espil veröffentlichten Arbeit[3]) die Formel Ni_4O zuerteilt, während

[1]) Vgl. hierüber die neueren Versuche von Berger, Compt. rend. 158, 1798 (1914).

[2]) Att. R. Acad. Linc. 22, I, 603, 703, das. II, 485; Z. anorg. Chem. 86, 88 (1914).

[3]) Compt. rend. 158, 668 (1914).

E. Berger[1]) aus der als Funktion der Zeit entworfenen Kurve der Absorption trocknen Wasserstoffs durch Nickeloxydul die Formel Ni_2O ableitet. Die Bildung von Nickelsuboxyd bei der Reduktion des Nickeloxyduls durch Wasserstoff ist demnach eine experimentell ermittelte Tatsache, auch wenn man die wahrscheinliche Formel Ni_2O des entstehenden Suboxyds noch nicht als ganz sicher betrachtet.

Ferner steht experimentell fest, daß die Reduktion des Nickeloxyduls durch die Gegenwart gewisser organischer Substanzen beeinflußt und zwar in doppelter Weise hinderlich beeinflußt wird. Einmal kann das Temperaturminimum, welches für die Reduktion erforderlich ist, durch Anwesenheit anderer Substanzen erheblich heraufgeschoben werden. Während Sabatier und Espil feststellten, daß Nickeloxyd in einer Wasserstoffatmosphäre bereits bei 155° reduziert wird, findet bei Gegenwart eines ungesättigten Fettsäureglycerides diese Reduktion unter 200° nicht mit merklicher Geschwindigkeit statt. Bei höherer Temperatur, 220° und mehr, findet sie zwar statt, macht indessen beim Suboxyd halt, wobei Wasserstoff auf die ungesättigte Substanz übertragen wird. Ist diese Übertragung einmal im Gange, so kann die Temperatur erniedrigt werden, auch unter 200°, ohne der Reaktion Einhalt zu tun.

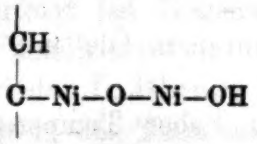
Diese letztere Tatsache ist für die theoretische Erklärung des Vorganges von Wichtigkeit. Sie steht nicht in Übereinstimmung mit jener Hypothese, welche auf eine Zersetzung von Wasser durch Suboxyd gegründet werden könnte.[2]) Denn die Reaktion $Ni_2O + H_2O = 2NiO + H_2$, welche Wasserstoff in statu nascendi unter Rückbildung von Nickeloxydul entstehen läßt, müßte unterhalb 200° sofort zum Stillstand kommen, sobald alles Nickelsuboxyd in Nickeloxydul verwandelt ist, da ja die Reduktion des letzteren durch molekularen Wasserstoff bei dieser niedrigen Temperatur in Gegenwart eines Fettsäureglycerides nicht statt hat. Die gleichwohl stattfindende Wasserstoffübertragung muß demnach auf einer anderen Reaktion beruhen.

---

[1]) Compt. rend. 158, 1798 (1914).

[2]) Vgl. Ipatiew, Ber. 40, 1290 (1907); dies. Journ. [2] 77, 529 ff. (1908).

In viel besserer Übereinstimmung mit den Tatsachen steht die Annahme der Bildung eines Nickeloxydhydrürs. Das eigentümliche Verhalten des Nickeloxydhydrates, welches bei etwa 250° seine grüne Farbe und einen Teil seines Wassers verliert, den Rest des letzteren aber erst beim Glühen[1]), während bei Gegenwart von Wasserstoff der plötzliche Farbenwechsel und die darauf folgende Wasserstoffabsorption schon bei 209,5°, etwas langsamer bei 182°, eintritt[2]), weist mit Bestimmtheit als Zwischenprodukt auf eine Anhydridform hin, bei der mehrere Moleküle sich zusammen lagern. Die einfachste Form wäre HO—Ni—O—Ni—OH. Der reduzierende Wasserstoff wird zunächst eine Hydroxylgruppe angreifen, und das Hydrür H.Ni.O.Ni.OH kann sich bilden, bei weiterer Reduktion auch das Hydrür H—Ni—O—Ni—H.[3]) Nach der von mir bevorzugten Hypothese sind es derartige Hydrüre, welche die Wasserstoffübertragung bewirken. Ich stelle mir dies so vor, daß z. B. das erstgenannte Hydrür sich in folgender Weise an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome anlagert



und daß der nickelhaltige Rest durch den molekularen Wasserstoff wieder abgespalten wird unter Rückbildung des Hydrürs.

Diese Hypothese erklärt die experimentellen Tatsachen, soweit sie mir bekannt sind, am besten. Das Hydrür bedarf zu seiner Bildung einer bestimmten Temperatur; ist es aber einmal entstanden, so kann es seine reduktionskatalytische Arbeit, aus der es unverändert wieder hervorgeht, auch bei niedrigerer Temperatur leisten.

---

[1]) Ipatiew, dies. Journ. [2] 77, 516, 531 (1908).

[2]) Berger, Compt. rend. 158, 1798 (1914). Berger erscheint dieses Verhalten sehr merkwürdig, er sagt, der Wasserstoff schiene ein Katalysator bei der Entwässerung zu sein.

[3]) Es sei darauf hingewiesen, daß das Hydrür H—Ni—Cl nach Schützenberger [Compt. rend. 113, 177 (1891)] existenzfähig ist, obwohl nicht in reinem Zustande dargestellt. Die Bildung des Nickeloxydhydrürs H_2Ni_2O ist von mir schon gelegentlich eines Vortrags auf der Wiener Naturforscherversammlung in Betracht gezogen worden; vgl. Österr. Chemikerzeitg. 1913, S. 293.

Zusammenfassung.

1. Durch die von Bedford und mir veröffentlichte Untersuchung über die Nickeloxyde als Reduktionskatalysatoren ist zum ersten Mal die unwiderleglich richtige Tatsache festgestellt worden, daß Nickeloxyde in besonders glatter Weise Wasserstoff auf ungesättigte Fette und Fettsäuren unter Atmosphärendruck zu übertragen vermögen.

2. Die Behauptung von Meigen und Bartels, daß Nickeloxyde nur dann als Reduktionskatalysatoren wirksam seien, wenn sie vorher zu Metall reduziert worden sind, ist irrtümlich.

3. Nickelbildung läßt sich bei der Hydrogenisation leicht vollständig vermeiden. Dies ergibt sich aus der Analyse, den physikalischen und chemischen Eigenschaften des wiedergewonnenen Katalysators, insbesondere aus seinem elektrischen Widerstande und spezifischen Gewicht. Die gegenteiligen Versuchsergebnisse von Meigen und Bartels lassen sich zurückführen auf

a) Verwendung unreiner Öle mit reduzierenden Eigenschaften;

b) Anwendung zu hoher Temperatur und Überhärtung oder Verwendung zu großer Katalysatormengen;

c) unrichtige Anstellung der Nickelcarbonylreaktion unter Bedingungen, bei denen Reduktion durch Kohlenoxyd stattfindet, wie durch Kohlendioxydbildung nachgewiesen werden konnte;

d) Rechenfehler.

4. Die Bildung eines Nickeloxydhydrürs konnte wahrscheinlich gemacht werden. Dieses Zwischenprodukt gewährt die befriedigendste theoretische Erklärung des Vorganges der Hydrogenisation.

Bei dieser Arbeit hatte ich mich der Reihe nach der wertvollen Unterstützung meiner Assistenten Dr. Rack, Dr. Agde und Dr. Patzschke zu erfreuen.

Über die Ursache der mitunter beobachteten Rotfärbung des Schwefelsäureaufschlusses von Thomasmehlen;

von

Hugo Ditz.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für chemische Technologie anorgan. Stoffe an der Deutschen technischen Hochschule zu Prag.]

Bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Thomasmehlen nach der Verbandsmethode wird beim Aufschließen mit konzentrierter Schwefelsäure meistens eine Flüssigkeit von blaugrüner Färbung erhalten, die auf in den Thomasschlacken enthaltene Vanadinsäure zurückzuführen ist. Durch vorhandenes Eisenoxydul und andere reduzierend wirkende Bestandteile der Schlacken erfolgt bei Gegenwart von Schwefelsäure eine Reduktion der Vanadinsäure zu blaugefärbtem Vanadylsalz. Wie kürzlich wieder L. Blum[1]) angegeben hatte, kann der Vanadinsäuregehalt in den Thomasschlacken mitunter sehr beträchtlich sein; so fand er in einer Reihe von Proben i. M. 1,55%, in anderen Proben i. M. 1,24% V_2O_5. Auf die Ergebnisse der Phosphorsäurebestimmung nach der Verbandsmethode ist, wie Blum durch seine Versuche festgestellt hatte, die Gegenwart selbst größerer Mengen Vanadinsäure ohne merklichen Einfluß.

Wie vor kurzem W. Holle[2]) mitgeteilt hatte, wurde in der agrikulturchemischen Kontrollstation der Landwirtschaftskammer für die Provinz Sachsen in Halle a/S. (Vorsteher Dr. H. C. Müller) bei der Untersuchung von Thomasmehlen auf Gesamtphosphorsäure öfters eine rote Färbung des Schwefelsäureaufschlusses beachtet und die gleiche Beobachtung wurde auch seitens der Firma Friedrich Krupp, Aktiengesellschaft, Friedrich Alfredhütte gemacht. Da diese Firma befürchtete, daß die Rotfärbung von Mangan- oder

[1]) L. Blum, Stahl und Eisen 35, 14 (1915).
[2]) W. Holle, Chem. Ztg. 38, 1111 (1914).

Vanadinsalzen herrühren könnte, wurde das genannte Institut ersucht, sich mit der Ursache dieser Färbung näher zu befassen. Versuche, durch Zusätze von Mangan- und Vanadinsalzen (Kaliumpermanganat, Mangansulfat und Natriumvanadat) zu Thomasmehlen, die sonst grüne Lösungen ergaben, beim Aufschluß mit konzentrierter Schwefelsäure in der üblichen Weise die Rotfärbung zu erhalten, führten zu keinem positiven Resultat. Auch durch andere Zusätze, wie Salze des Kobalts, Nickels, Chroms konnte eine Farbenänderung des Schwefelsäureaufschlusses nicht bewirkt werden. Ebenso wurde ohne Erfolg auf das Vorhandensein irgend welcher organischer Verbindungen geprüft und schließlich bemerkt, daß beim Übersättigen einer roten, schwefelsauren Lösung eines Thomasmehles mit Natronlauge der „rote Farbstoff" in den abfiltrierten Niederschlag geht, dessen Untersuchung selbst aber ein negatives Resultat gab. Da Holle gelegentlich dieser Untersuchung festgestellt hatte, daß alle von ihm untersuchten Thomasmehle Mangan und Vanadin enthielten, wurde von ihm der Einfluß dieser auf die Gesamtphosphorsäurebestimmung mit dem Ergebnis untersucht, daß Mangan- und Vanadinverbindungen nicht oder nur unwesentlich auf das Resultat derselben einwirken.

Obgleich nach den Mitteilungen Holles durch Zusatz von Mangansulfat oder Permanganat zu Thomasmehlen, die sonst grüne Lösungen ergaben, die rote Färbung beim Schwefelsäureaufschluß nicht erhalten werden konnte, so schien es mir doch möglich, daß es gerade das Mangan sein dürfte, welches das Auftreten der roten Färbung verursachen könnte, und daß diese auf eine Verbindung des dreiwertigen Mangans zurückzuführen wäre, da diese Manganiverbindungen besonders bei Gegenwart von Phosphorsäure leicht entstehen und unter diesen Umständen verhältnismäßig beständige, rotgefärbte Lösungen geben können. Herr Professor Dr. H. C. Müller-Halle a/S. hatte auf mein Ersuchen die Freundlichkeit, mir eine Thomasmehlprobe, welche die rote Färbung des Schwefelsäureaufschlusses und auch eine solche, welche die blaugrüne Färbung gibt, zu überlassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danken möchte.

Mit etwa 5 g der beiden Proben führte ich nun in der üblichen Weise den Aufschluß mit konzentrierter Schwefel-

säure durch.[1]) Die feingepulverte Substanz wurde zuerst in wenig Wasser verteilt, mit einigen Kubikzentimeter Schwefelsäure (1 : 1) und schließlich mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, 20—30 Minuten lang auf einem Drahtnetz erhitzt, die Flüssigkeit vor dem vollständigen Erkalten mit Wasser verdünnt und durch ein Faltenfilter abfiltriert. Das Thomasmehl, dessen schwefelsaure Lösung die blaugrüne Färbung zeigte, sei im folgenden der Kürze halber mit (1), die Probe, welche die rotgefärbte Lösung gab, mit (2) bezeichnet.

Schon während des Aufschlusses der beiden Proben konnten einige charakteristische Unterschiede im Verhalten beobachtet werden. Die Probe (1) gab bei Zusatz der Schwefelsäure (1 : 1) deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff, der nach dem Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Brei war schmutziggelb gefärbt; nach dem Verdünnen mit Wasser und Absetzen des ungelösten Rückstandes zeigte die auf 250 ccm verdünnte Flüssigkeit blaugrüne Färbung. Bei der Probe (2) wurde bei Zusatz der Schwefelsäure (1 : 1) kein Geruch nach Schwefelwasserstoff, dagegen ein nach Hinzufügung der konzentrierten Schwefelsäure verstärkt auftretender Geruch eines zum Husten reizenden Gases, (der an Kohlensäure, aber auch an ozonhaltigen Sauerstoff erinnerte), wahrgenommen. Das an den Kolbenwandungen oberhalb der Flüssigkeit anhaftende Calciumsulfat hatte während des Erhitzens eine deutliche Rosafärbung; wurde die Flüssigkeit umgeschüttelt, so zeigte sie eine Grünfärbung, die sich beim Verdünnen mit Wasser zunächst vertiefte, aber bei weiterem Wasserzusatz rasch verschwand, so daß schließlich nach dem Absetzen des weißen Rückstandes die rote Färbung der Lösung hervortrat.

Die auf etwa 250 ccm verdünnte Lösung von (2) war von roter Färbung mit bräunlichem Stich; beim Verdünnen eines Teiles der Lösung mit überschüssigem Wasser wurde die Färbung der Flüssigkeit gelb. Die Nuance der roten Färbung und deren Veränderung beim Verdünnen mit Wasser erinnerte an die einer Mangani–Phosphorsäurelösung, wie sie durch Erhitzen von gefälltem Mangansuperoxyd mit konzentrierter Phosphorsäure und entsprechender Verdünnung mit Wasser

[1]) Den Aufschluß führte ich meistens im Kjeldahlkolben durch.

erhalten wird. Auch die folgenden, mit der roten Lösung durchgeführten Reaktionen zeigten Übereinstimmung mit dem Verhalten einer Mangani–Phosphorsäurelösung, nur daß die in der Lösung von (2) gleichzeitig enthaltenen Ferri- und Vanadinverbindungen gewisse Unterschiede hervortreten ließen. So wurde bei Zusatz von Ferrosulfatlösung zu der Lösung (2) die rote Färbung sofort zum Verschwinden gebracht und machte einer schwachgrünen Färbung Platz, die auf gebildetes V^{IV} zurückzuführen ist, während die erwähnte Mangani–Phosphorsäurelösung mit Ferrosulfatlösung fast farblos wird. Ebenso wird die rote Lösung des Manganisalzes durch Natriumsulfit entfärbt, während die rote Lösung von (2) zunächst farblos, schließlich aber gelblichgrün wurde. Wird die Lösung von (2) mit verdünnter, wäßriger Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt, so tritt eine deutliche Gasentwickelung (Sauerstoff) ein, die rote Färbung verschwindet, die Flüssigkeit wird zunächst gelb, bei Zusatz von mehr Wasserstoffsuperoxyd intensiv bräunlichgelb gefärbt; beim Erhitzen verbleibt schließlich eine schwache Gelbfärbung. Eine Mangani–Phosphorsäurelösung wird durch Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls unter Sauerstoffentwickelung entfärbt, ohne daß aber durch überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd eine bräunlichgelbe Färbung auftreten würde; diese ist wieder auf das in der Lösung (2) vorhandene Vanadin (Bildung von Pervanadinsäure) zurückzuführen.[1])

Diese Reaktionen bestätigten also die ursprüngliche Vermutung, daß die rote Färbung der Lösung auf eine Manganiverbindung zurückzuführen ist. Da, wie oben erwähnt, solche rote, dreiwertiges Mangan enthaltende Lösungen durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit konzentrierter Phosphorsäure erhalten werden können, so lag die Annahme nahe, daß im Thomasmehl (2) Mangan als höheres Oxyd (also mit höherem Sauerstoffgehalt als dem Oxydul entspricht) vorhanden sein dürfte, welches beim Aufschluß mit konzentrierter Schwefel-

[1]) Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Mangani-Phosphorsäurelösung soll gelegentlich der Veröffentlichung einer mit F. Bardach durchgeführten Arbeit Näheres mitgeteilt werden; dort sollen auch andere Reaktionen beschrieben und auf den Unterschied in dem Verhalten von Mangani-Phosphorsäure- und Permanganatlösungen hingewiesen werden.

säure unter Mitwirkung der aus dem Thomasmehl freiwerdenden Phosphorsäure die Bildung der Manganiverbindung hervorrufen könnte. Um diese Annahme auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde zunächst untersucht, ob bei Zusatz von Mangansuperoxyd zur Probe (1) (die für sich beim Schwefelsäureaufschluß die blaugrüne Färbung gab) beim Aufschluß mit Schwefelsäure die rote Lösung erhalten werden kann.

Zunächst wurden 5 g der Probe (1) mit 0,25 g Mangansuperoxyd (Kahlbaum, gefällt, schwefelfrei) versetzt und der Aufschluß mit Schwefelsäure, wie früher, durchgeführt.

Beim Erhitzen mit der Schwefelsäure färbte sich die Masse am Boden des Kolbens stellenweise intensiv grün[1]); die Grünfärbung verschwand aber beim Durchschütteln und die Flüssigkeit war schließlich gleichförmig gelb mit schwach grünlichem Stich. Nach dem Verdünnen mit Wasser war die über dem abgesetzten Calciumsulfat stehende Lösung blaugrün gefärbt, und zwar ganz ähnlich, wie die aus (1) allein früher erhaltene Lösung. Die blaugrüne Färbung der Flüssigkeit wies darauf hin, daß das zugesetzte MnO_2 durch im Thomasmehl vorhandene Substanzen, wie Sulfid und besonders Ferroeisen, während des Aufschlusses reduziert worden sein mußte, wobei noch überschüssiges Eisenoxydul verblieben war, welches das V^V in V^{IV} überführen konnte. Danach war also die angewendete Menge an zugesetztem MnO_2 zu gering bemessen worden.

Die Menge des Mangansuperoxyds wurde nun bedeutend erhöht, indem 1 g desselben zu 5 g Thomasmehl (1) zugefügt und die Mischung in der üblichen Weise mit Schwefelsäure aufgeschlossen wurde. Nach $^1/_4$stündigem Erhitzen zeigte sich, ähnlich wie beim Aufschluß der Probe (2), eine rote Färbung des oberhalb der Flüssigkeit an den Kolbenwandungen abgeschiedenen Calciumsulfats. Nach 35 Minuten wurde das Erhitzen eingestellt; die breiartige Flüssigkeit war jetzt intensiv dunkelgrün, das Calciumsulfat an den Kolbenwandungen rötlich gefärbt. Bei Zusatz von Wasser färbte sich die Flüssigkeit intensiv rot, bei weiterem Wasserzusatz braun. Die von dem braungefärbten Rückstand abfiltrierte Lösung war nun von roter, braunstichiger Farbe, von annähernd gleicher Nuance wie die Lösung von (2) und gab auch die gleichen Reaktionen

[1]) Die früher beim Aufschluß von (1) beobachtete Schwefelwasserstoffentwicklung war hier nicht mehr deutlich nachweisbar, was auf die Gegenwart von MnO_2 zurückzuführen ist.

wie jene. Der auf dem Filter verbliebene, braungefärbte Rückstand löste sich beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe auf, wobei etwas Calciumsulfat zurückblieb. Daraus war zu schließen, daß die Menge des bei diesem Versuch verwendeten Mangansuperoxyds (im Verhältnis zur verwendeten Menge an Thomasmehl) zu groß war, so daß beim Verdünnen mit Wasser (mangels genügender Menge an Phosphorsäure) ein Teil der Manganiverbindung unter Abscheidung von Mn_2O_3 aq (oder auch MnO_2 aq) zersetzt wurde (vgl. später). Jedenfalls war durch den Versuch die Richtigkeit der Annahme, daß durch Zusatz entsprechender Mengen von MnO_2 zu dem Thomasmehl, welches für sich beim Aufschluß die blaugrüne Färbung gibt, die rote Färbung der Lösung des Schwefelsäureaufschlusses herbeigeführt werden kann, bewiesen.

Damit war nun aber auch die weitere Annahme, daß im Thomasmehl (2) Mangan in Form von MnO_2 (bzw. in einer höheren Oxydationsform als das Oxydul) vorhanden sein müsse, gerechtfertigt. Da nun die höheren Manganoxyde mit Salzsäure unter Chlorentwickelung reagieren, so wurde das Thomasmehl (2) in dieser Richtung untersucht. Wurde eine kleine Menge von (2) in einem Probierglas mit konzentrierter Salzsäure versetzt, so trat schon bei gewöhnlicher Temperatur teilweise Lösung ein, wobei die Flüssigkeit eine dunkelbraungrüne Färbung annahm, wie sie bei der Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Braunstein bei niedriger Temperatur beobachtet werden kann. Beim Erhitzen wurde die Färbung nach kurzer Zeit gelb, wobei in den fortgehenden Gasen neben Chlorwasserstoff deutlich auch der Geruch nach Chlor wahrnehmbar war.[1])

Um das bei der Zersetzung mit Salzsäure freiwerdende Chlor quantitativ zu bestimmen, wurden gewogene Mengen der Probe (2) in einem nur aus Glas bestehenden (mittels Glasschliff zusammenfügbaren) Destillationsapparat mit Salzsäure erhitzt und die fortgehenden Gase in Jodkaliumlösung geleitet. Vor dem Versuche wurde, nachdem die abgewogene Substanz mit etwas Wasser in den Destillationskolben gebracht war, Kohlensäure durch den Apparat geleitet, dann wurde konzentrierte Salzsäure in den Kolben einfließen gelassen und im Kohlensäurestrom langsam erhitzt. Schon nach wenigen Minuten färbte sich die Flüssigkeit in der Vorlage durch freiwerdendes Jod gelb und war nach beendigter Zersetzung rot-

[1]) Die Probe (1), in gleicher Weise behandelt, gab bei gewöhnlicher Temperatur eine dunkelgelbe Flüssigkeit; anfangs war Schwefelwasserstoffgeruch, beim Erhitzen aber, wie zu erwarten, kein Chlorgeruch bemerkbar.

braun gefärbt. Die im Destillationskolben verbleibende, anfangs dunkelbraungrün gefärbte Flüssigkeit war schließlich von rein gelber Farbe (von $FeCl_3$); ungelöst blieb neben Kieselsäure ein geringer dunkelgefärbter Rückstand. Nachdem die Flüssigkeit 30—40 Minuten lang im Sieden war, wurde im Kohlensäurestrom erkalten gelassen, die Flüssigkeit in der Vorlage mit Wasser stark verdünnt und mit einer $^1/_{20}$ n-Thiosulfatlösung (mit Stärke als Indikator) titriert. Bei zwei Versuchen wurden folgende Resultate erhalten:

Einwage	Verbraucht $Na_2S_2O_3$	Entsprechend MnO_2	Entsprechend Mn
1,5917 g	23,45 ccm	3,20 %	2,03 %
1,4083 „	21,85 „	3,37 „	2,13 „

Als Mittelwert würde sich also ein Gehalt von 3,29 % MnO_2, entsprechend 2,08 % Mn, ergeben. Hier sei gleich erwähnt, daß dieser Wert nicht genau dem tatsächlich vorhandenen MnO_2-Gehalt entsprechen würde, da das Thomasmehl auch Vanadin, und zwar wahrscheinlich als Vanadinsäure enthält, die beim Erhitzen mit Salzsäure auch zum Teil unter Chlorabspaltung und Bildung der entsprechenden Menge der Vanadylverbindung zersetzt wird. Wird also dadurch der Gehalt an MnO_2 etwas zu hoch gefunden, so wäre es andererseits denkbar, daß das Thomasmehl (2) vielleicht auch noch FeO (und sonstige, reduzierend wirkende Substanzen) enthalten könnte, wodurch wieder ein Teil des MnO_2 bzw. des gebildeten Chlors reduziert, also der ermittelte MnO_2-Gehalt zu gering gefunden werden würde.[1]) Da der gesamte Mangangehalt der Probe nach einer durchgeführten Bestimmung etwas über 5 % beträgt, so würde unter der Annahme, daß der ermittelte Wert für das MnO_2 annähernd richtig ist, im Thomasmehl (2) ungefähr $^2/_5$ des gesamten Mangans in Form von MnO_2 vorhanden sein.[2])

---

[1]) Der durch das vorhandene V^V verursachte positive Fehler ließe sich dadurch ausschalten, daß man den Vanadingehalt quantitativ ermittelt und den Summenwert für $MnO_2 + V_2O_5$, z. B. durch Destillation mit Kaliumbromid und Salzsäure, wobei das V^V quantitativ zu V^{IV} reduziert wird, bestimmt, so daß bei bekanntem Vanadingehalt sich das MnO_2 berechnen ließe. Bei Gegenwart von Eisenoxydul wäre aber eine richtige Ermittelung des MnO_2-Gehaltes, gleichgültig, ob Vanadin vorhanden ist oder nicht, nicht möglich, da keine Methode bekannt ist, um MnO_2 neben FeO quantitativ zu bestimmen. Vgl. meine diesbezügliche Bemerkung zu dem Referat der Abhandlung A. Vita [Stahl und Eisen 32, 1745 (1912) in Z. angew. Chem. 26, II, 125 (1913)]. Da nach den in der Literatur angegebenen Gesamtanalysen von Thomasmehlen diese wechselnde Mengen von Eisenoxydul neben Eisenoxyd enthalten, so würden demgemäß bei gleichzeitiger Gegenwart von MnO_2 die für Eisenoxydul angegebenen Werte fehlerhaft sein.

[2]) Ich habe auch versucht, den direkten qualitativen Nachweis des MnO_2 im Thomasmehl (2) in der Weise durchzuführen, wie ich dies bei anderer Gelegenheit [dies. Journ. [2] 88, 452 (1913)] angegeben hatte. Wird nämlich ein Körnchen Mangansuperoxyd zu einer essigsauren Benzidinlösung zugefügt, so entsteht eine intensiv blaugrüne Färbung, die nach einiger Zeit in eine kirschrote übergeht. Wurde eine geringe Menge vom Thomasmehl (2) mit alkoholischer Benzidinlösung und etwas Essigsäure versetzt, so entstand eine intensiv dunkelgrüne Färbung, die etwa 5—10 Minuten lang bestehen blieb, dann schwächer wurde, um

Nach dem früher angegebenen Versuch hatte ein Zusatz von 0,25 g Mangansuperoxyd zu 5 g der Probe (1) nicht genügt, um beim Aufschluß des Gemisches mit Schwefelsäure eine rote Lösung zu erhalten. Nimmt man den MnO_2-Gehalt des verwendeten Mangansuperoxyds mit rund 90% an, so würde die Mischung etwa 4,3% MnO_2 enthalten. Da nun das Thomasmehl (2) bei nur 3,3% MnO_2-Gehalt beim Aufschluß die rote Lösung ergab, so ist eben der schon früher angegebene Schluß gerechtfertigt, daß in (1) so beträchtliche Mengen reduzierend wirkender Substanzen vorhanden sind, daß diese beim Aufschluß mehr als 4,3% zugesetztes MnO_2 reduzieren, also weit größere Mengen desselben für die Erzielung der Rotfärbung zugefügt werden müssen.

Um die Bildung der roten Lösung unabhängig von den sonstigen Bestandteilen des Thomasmehles hervorzurufen, wurde zu reinem Calciumphosphat (dreibasisch, Kahlbaum, zur Analyse) eine bestimmte Menge Mangansuperoxyd (gefällt, Kahlbaum) zugefügt, und der Aufschluß mit Schwefelsäure in der üblichen Weise durchgeführt. Ein Gemisch von 2,5 g $Ca_3(PO_4)_2$ und 0,3 g Mangansuperoxyd wurden mit etwa 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen.[1]) Nach 35 Minuten langem Erhitzen wurde die violettrot gefärbte Flüssigkeit mit Wasser auf etwa 250 ccm verdünnt und durch ein Faltenfilter gegossen. Die rote Färbung des Filtrats war von anscheinend gleicher Intensität und Nuance wie die Lösung aus Thomasmehl (2).[2])

Daß Holle durch Zusatz von Mangansulfat zu Thomasmehl, welches die blaugrüne Färbung beim Schwefelsäureaufschluß ergab, die Rotfärbung nicht erzielen konnte, ist ohne weiteres erklärlich. Seine Angabe, daß er auch bei Zusatz

---

schließlich in Braunrot überzugehen. Aber auch mit einer etwas größeren Menge des Thomasmehles (1) konnte eine, wenn auch schwächere und sehr unbeständige Grünfärbung erhalten werden. Da nun beide Thomasmehle Vanadinsäure enthalten und diese eine ähnliche Färbung hervorruft, so könnte aus dem deutlich verschiedenen Verhalten der beiden Proben nur geschlossen werden, daß in (2) viel mehr von der die Färbung verursachenden Substanz als in (1) vorhanden ist.

[1]) Da im reinen $Ca_3(PO_4)_2$ etwa 2,4 mal so viel P_2O_5 als im Thomasmehl enthalten ist, so würde, auf die gleiche Menge Phosphorsäure bezogen, 2,5 g $Ca_3(PO_4)_2$ etwa 6 g Thomasmehl entsprechen; wieder angenommen 90 prozent. MnO_2, würde die Mischung (auf Thomasmehl bezogen) etwa 4,5% MnO_2 enthalten.

[2]) Es sei hier darauf hingewiesen, daß auch in natürlich vorkommenden Rohphosphaten, wie in manchen Florida- und Estremaduraphosphaten sowie in Lahnphosphoriten sich mitunter höhere Manganoxyde vorfinden (vgl. L. Schucht, Die Fabrikation des Superphosphats 1909, S. 252). Durch gleichzeitig vorhandenes Chlorid kann bei solchen Phosphaten während des Aufschlusses mit Schwefelsäure in den fortgehenden Gasen Chlor auftreten. Ob bei der Darstellung von Superphosphat oder von Doppelsuperphosphat (Aufschluß mit konzentrierter Phosphorsäure) aus solchen Rohphosphaten die Bildung von Manganiverbindungen beobachtet worden ist, ist mir nicht bekannt. Infolge des Fluorgehaltes der Rohphosphate könnte in diesem Falle das Mangan teilweise auch in das komplexe Manganifluorid übergehen.

von Permanganat die Rotfärbung nicht erzielen konnte, veranlaßte mich, auch in dieser Richtung Versuche durchzuführen und ich konnte beim Aufschluß eines Gemisches von 2,5 g des Thomasmehles (1) unter Zusatz von 0,8 g $KMnO_4$ mit Verwendung von 13 ccm konzentrierter Schwefelsäure schließlich eine rotgefärbte Flüssigkeit von gleicher Intensität und Nuance wie bei Thomasmehl (2) erhalten. Ebenso konnte auch beim Aufschluß eines Gemisches von 2,5 g reinem $Ca_3(PO_4)_2$ und 0,5 g $KMnO_4$ mit Verwendung von 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure eine rote Lösung erhalten werden. Der Mißerfolg seitens Holles ist wohl nur darauf zurückzuführen, daß er zu wenig Permanganat verwendet hatte[1]), so daß dieses durch in dem Thomasmehl vorhandene, reduzierend wirkende Bestandteile vollständig aufgebraucht worden war. Bei Verwendung von Permanganat wird durch die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure die Permangansäure unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat zersetzt, das dann, soweit es nicht durch die reduzierenden Bestandteile des Thomasmehles verbraucht wird, in ähnlicher Weise wie ursprünglich vorhandenes oder zugesetztes Mangansuperoxyd wirkt.[2])

In den beim Schwefelsäureaufschluß mangansuperoxydhaltiger Thomasmehle erhaltenen roten Lösungen dürfte das dreiwertige Mangan ausschließlich oder vorwiegend als Manganiphosphorsäureverbindung vorhanden sein. Man erhält wohl auch bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Mangansuperoxyde tiefrot gefärbte Lösungen, die Manganisulfat enthalten. Werden aber diese Lösungen mit viel Wasser verdünnt, so erfolgt schon nach ganz kurzer Zeit Zersetzung unter Abscheidung eines braungefärbten Niederschlages und die davon abfiltrierte Lösung ist dann nur mehr ganz schwach rosa gefärbt. Im Gegensatz hierzu sind die

---

[1]) Nach den Angaben Holles hatte er zu den Thomasmehlproben, die für sich die Grünfärbung beim Aufschluß gaben, 5% $KMnO_4$ zugesetzt, was nur etwa 2,8% MnO_2 entsprechen würde, während nach meinen Versuchen für das Thomasmehl (1) mehr als die doppelte Menge für die Erzielung der Rotfärbung erforderlich war. Seine Versuche über den etwaigen Einfluß der beim Schwefelsäureaufschluß mitunter auftretenden Rotfärbung auf die Phosphorsäurebestimmung wären demnach noch in der Richtung zu ergänzen, daß zu Thomasmehlen, welche für sich die Grünfärbung geben, solche Mengen von MnO_2 zuzusetzen wären, welche für die Entstehung der roten Lösung beim Aufschluß ausreichend sind und in den ohne diesen und mit diesem Zusatz nach dem Aufschluß erhaltenen Lösungen wäre dann vergleichsweise die Phosphorsäurebestimmung durchzuführen.

[2]) Die Anwesenheit von Permanganat im Thomasmehl (2) ist natürlich von vornherein schon aus dem Grunde auszuschließen, da sonst mit Wasser eine rotgefärbte Lösung erhalten werden würde, was nicht der Fall ist.

unter der Mitwirkung von Phosphorsäure erhaltenen rot gefärbten Lösungen, wie die aus dem Thomasmehl (2) oder die aus (1) unter Zusatz von MnO_2 oder aus Calciumphosphat und MnO_2 (durch Aufschluß mit Schwefelsäure) hergestellten roten Lösungen, auch in verdünnter, wäßriger Lösung tage- und selbst wochenlang unzersetzt haltbar. Die Beständigkeit der Manganiphosphorsäurelösungen kann dadurch erklärt werden, daß die Phosphorsäure die sonst wenig beständigen Manganionen durch Bildung eines Mangani–Phosphorsäurekomplexes stabilisiert.[1])

Ist nun auch durch die angeführten Versuche die Ursache der beim Schwefelsäureaufschluß des Thomasmehles (2) auftretenden Rotfärbung befriedigend erklärt, so wäre nun doch noch die Frage zu erörtern, unter welchen besonderen Verhältnissen die Bildung einer solchen relativ selten auftretenden Thomasschlacke, die infolge ihres Gehaltes an Mangansuperoxyd die Rotfärbung der Lösung verursacht, stattfinden kann. Es ist naheliegend anzunehmen, daß hierbei, ein entsprechender Mangangehalt in der Schlacke vorausgesetzt, die Einwirkung des Luftsauerstoffes von wesentlicher Bedeutung sein wird, da bekanntlich Manganoxydul durch Luftsauerstoff namentlich bei erhöhter Temperatur leicht in eine höhere Oxydationsform übergeht. Die Oxydation des Manganoxyduls kann ferner unter gewissen Verhältnissen durch die Gegenwart von freiem Kalk günstig beeinflußt werden, was auf die Bildung eines Calciummanganits (wie $CaO.MnO_2$) zurückgeführt werden könnte. Nun sind auch in Thomasschlacken gewisse Mengen an freiem Kalk vorhanden und man könnte nun versucht sein anzunehmen, daß während der Durchführung des Thomasprozesses selbst eine solche weitergehende Oxydation der Schlacke unter bestimmten Verhältnissen erfolgen könnte, ähnlich wie auch das durch den Frischprozeß erhaltene entkohlte und entphosphorte Eisen durch den Luftstrom zum Teil zu Eisenoxydul oxydiert (verbrannt) wird, das dann durch die nachfolgende Desoxydation (verbunden mit der Rückkohlung) wieder reduziert werden muß. Zutreffender dürfte aber vielleicht die Annahme sein, daß die bereits gebildete Schlacke nachträglich, also während oder nach der Entfernung aus dem Konverter, demnach während ihrer Abkühlung aber noch bei hoher Temperatur, durch Einwirkung von Luft Oxydation erfährt, wobei auch ein Teil des Mangans in Mangansuperoxyd oder Calciummanganit übergehen könnte.

---

[1]) Vgl. die diesbezüglichen Angaben über Manganisulfat und -phosphat in Abegg, Handbuch der anorgan. Chemie Bd. 4, 2, S. 803 und 809. Eingehender sollen diese Verhältnisse bei anderer Gelegenheit besprochen werden (vgl. S. 509 Fußnote 1).

Für diese Auffassung würde vielleicht auch eine Angabe von O. Förster[1]) sprechen, gemäß welcher beim Glühen von Thomasschlacke am Gebläse der freie Kalk und auch aus dem Tetracalciumphosphat freiwerdender Kalk Verbindungen mit Substanzen eingehen kann, welche zum Teil auch durch Oxydation entstehen können. Dabei wird darauf hingewiesen, daß sich auch Manganoxydul–Eisenoxyd ($MnO.Fe_2O_3$) an diesem Vorgang beteiligen könnte, indem es Eisenoxydkalk und „Mangansuperoxydkalk“ ($CaO.MnO_2$) bildet.[2]) Würde also die aus dem Konverter abgelassene Schlacke während des Erkaltens durch Einwirkung von Luftsauerstoff die zur Bildung von MnO_2 führende Veränderung erfahren, so müßte es auch möglich sein, Thomasschlacken, welche beim Schwefelsäureaufschluß die blaugrüne Färbung geben, durch Erhitzen auf entsprechend hohe Temperaturen bei reichlichem Luftzutritt in solche umzuwandeln, welche nunmehr beim Schwefelsäureaufschluß die rotgefärbte Lösung geben. Solche Versuche habe ich nun auch und zwar mit positivem Erfolg durchgeführt.

3 g des Thomasmehles (1) (das beim Aufschluß die blaugrüne Färbung gab) wurden in einem zwecks reichlichen Luftzutritts schräg und mit vorgelegtem Deckel aufgestellten Porzellantiegel mit einer Bunsenflamme $1^1/_2$ Stunden lang derart erhitzt, daß der Boden des Tiegels schwach rotglühend war; während des Erhitzens wurde der Tiegelinhalt mit einem Platindraht wiederholt umgerührt. Von der erhitzten Probe wurde etwa 1 g mit Schwefelsäure aufgeschlossen, wobei anfangs nach Zusatz derselben deutlicher Geruch nach schwefliger Säure auftrat nnd schließlich eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten wurde. Die Oxydation durch den Röstprozeß war demnach eine ungenügende, worauf auch das Vorhandensein von Sulfit hingewiesen hatte. Der Rest der vorerhitzten Probe wurde nun bei etwas höherer Temperatur (so zwar, daß der untere Teil des Tiegels hell rotglühend war)

---

[1]) O. Förster, Z. angew. Chem. 5, 19 ff. (1892).

[2]) Durch diese (und andere) als möglich hingestellten Vorgänge sollte erklärt werden, daß am Gebläse geglühte Schlacken trotz der Bildung kalkärmerer Phosphate aus dem Tetracalciumphosphat weniger gebundenen Kalk als ungeglühte Schlacken enthalten. Förster führt ferner an, „daß in der Behandlung der Schlacken nach ihrer Entfernung aus den Birnen vielfach insofern Fehler begangen werden, als auf die Abkühlung derselben nicht die genügende Sorgfalt gelegt wird, oder durch unzeitigen Luftzutritt eine teilweise Umsetzung der normalen Schlackenbestandteile stattfindet. Wahrscheinlich würden bei möglichst schneller Abkühlung der Schlacken diese Fehler wegfallen“. Irgendwelche Versuche, die nach ihm mögliche Wirkung einer Luftoxydation und die Entstehung von Calciummanganit direkt nachzuweisen, hatte Förster nicht durchgeführt.

weitere 3 Stunden lang erhitzt. Wurde nun wieder 1 g der insgesamt $4^1/_2$ Stunden lang geglühten Substanz in der üblichen Weise mit Schwefelsäure aufgeschlossen, so war jetzt bei Zusatz derselben kein Geruch nach schwefliger Säure, dagegen der sonst bei Gegenwart von Mangansuperoxyd auftretende charakteristische Geruch des zum Husten reizenden Gases wahrnehmbar. Während des Erhitzens mit der Schwefelsäure nahm die Masse bald eine intensiv grüne Färbung an und nach Zusatz von Wasser zu dem erkalteten Brei wurde nun eine rotgefärbte Flüssigkeit erhalten. Bei einer Wiederholung des Versuches wurden 2 g des Thomasmehles (1) bei (nach der Glühfarbe) etwas niedrigerer Temperatur zunächst 5 Stunden lang erhitzt; ein Teil der geglühten Substanz gab nun beim Schwefelsäureaufschluß eine gelbgefärbte Flüssigkeit. Wurde hierauf das Erhitzen bei erhöhter Temperatur noch $1^1/_2$ Stunden lang fortgesetzt, so konnte wieder beim Schwefelsäureaufschluß die rotgefärbte Flüssigkeit erhalten werden. Damit war nun auch der Beweis dafür erbracht, daß durch die Oxydationswirkung des Luftsauerstoffes bei entsprechend lang andauerndem Erhitzen auf genügend hohe Temperatur eine Thomasschlacke, die ursprünglich die blaugrüne Färbung beim Schwefelsäureaufschluß gab, infolge der Bildung von Mangansuperoxyd so verändert werden kann, daß sie nunmehr die rotgefärbte Lösung gibt.

Der Verlauf dieses Oxydationsprozesses, der zur Bildung entsprechender Mengen von Mangansuperoxyd im Thomasmehl führt, wird nun einerseits von der Höhe der Temperatur, dem ausreichenden Luftzutritt und der Zeitdauer der Lufteinwirkung bei der entsprechenden Temperatur abhängen. Andererseits wird der Verlauf der Oxydation auch von der Zusammensetzung der Schlacke, also sowohl vom Mangangehalt als auch von den sonstigen vorhandenen oxydablen Substanzen (wie Eisenoxydul, Sulfid, eventuell metallischem Eisen, Phosphid usw.) sowie möglicherweise auch — wie bereits erwähnt — von dem Gehalt an freiem Kalk beeinflußt werden.

Ich habe nun noch zwei weitere Thomasschlacken (aus der Sammlung meiner Lehrkanzel) hinsichtlich der bei höherer Temperatur durch die Oxydationswirkung der Luft eintretenden Veränderung untersucht. Die eine Schlacke war grau, die andere hellbraun gefärbt. Beide gaben beim Aufschluß mit Schwefelsäure blaugrün gefärbte Lösungen und entwickelten bei Zusatz von verdünnten Säuren Schwefelwasserstoff. Je 6 g der beiden (im folgenden mit (3) und (4) bezeichneten) Schlacken wurden im feingepulverten Zustand etwa 4 Stunden lang im schräg gestellten Porzellantiegel mit der Bunsenflamme unter

öfterem Umrühren erhitzt. Je 2 g der geglühten Probe wurden nun mit Schwefelsäure aufgeschlossen, gaben hierbei aber wieder blaugrün gefärbte Lösungen. Der in den Tiegeln verbliebene Rest beider Schlacken wurde nun weitere 7 Stunden lang in gleicher Weise erhitzt, danach wieder je 2 g mit Schwefelsäure aufgeschlossen, wobei abermals grüngefärbte Lösungen erhalten wurden. Diese beiden Schlacken konnten also selbst durch 11stündiges Erhitzen mit der Bunsenflamme bei reichlichem Luftzutritt nicht so verändert werden, daß sie danach beim Schwefelsäureaufschluß die Rotfärbung ergeben hätten. Da anscheinend (bei der Zusammensetzung dieser Schlacken) der Oxydationsprozeß bei den mit der Bunsenflamme erreichbaren Temperaturen zu langsam erfolgt, wurde der Rest der in den Tiegeln verbliebenen Proben nunmehr auf dem Gebläse weitere $1^1/_2$ Stunden lang erhitzt. 1 g der so vorbehandelten Probe (3) wurde nun wieder mit Schwefelsäure aufgeschlossen; bei Zusatz der Säure trat nun der bei Gegenwart von Mangansuperoxyd charakteristische Geruch auf, die Flüssigkeit färbte sich zunächst violettrot, während des Erhitzens grün und nach Beendigung des Aufschlusses wurde beim Verdünnen mit Wasser eine intensiv rotgefärbte Lösung erhalten. Ebenso wurde beim Schwefelsäureaufschluß der zuletzt $1^1/_2$ Stunden lang auf dem Gebläse erhitzten Schlacke (4) zunächst eine grüngefärbte Flüssigkeit erhalten, die beim Verdünnen mit Wasser eine deutliche, wenn auch nicht sehr intensive Rotfärbung der Lösung zeigte.

Da aus diesen Versuchen zu ersehen war, daß der Oxydationsprozeß bei der mit dem Gasgebläse erreichbaren Temperatur bedeutend rascher als mit der Bunsenflamme von statten geht, so wurde nun das Thomasmehl (1) direkt auf dem Gebläse erhitzt. 3 g dieses Thomasmehles (1) wurden im schräg gestellten Porzellantiegel auf dem Gebläse unter öfterem Umrühren $1^1/_2$ Stunden lang geglüht; 1 g der erhitzten Probe ergab nun beim Schwefelsäureaufschluß zunächst eine dunkelgrün gefärbte Flüssigkeit und nach dem Verdünnen mit Wasser wurde eine rote Lösung erhalten, deren Färbung bedeutend intensiver war, als die Rotfärbung der nach dem Erhitzen desselben Thomasmehles mit der Bunsenflamme und nachfolgendem Aufschluß erhaltenen Lösungen. Diese Unterschiede in der Intensität der roten Färbung der Lösungen würden darauf hinweisen, daß der Oxydationsprozeß bei der höheren Temperatur des Gebläses nicht nur viel rascher, sondern auch weitgehender als beim Erhitzen mit der Bunsenflamme vor sich geht.

Das übereinstimmende Ergebnis der mit drei Thomasmehlen, die ursprünglich beim Schwefelsäureaufschluß blaugrüne Lösungen ergaben, durchgeführten Versuche, durch Erhitzen bei

Luftzutritt solche Veränderungen in ihrer Zusammensetzung herbeizuführen, daß nunmehr beim Schwefelsäureaufschluß rote Lösungen erhalten werden, würde demnach für die mögliche Art der Entstehung solcher Schlacken einige Anhaltspunkte liefern. Da die Oxydationsgeschwindigkeit bei höherer Temperatur eine größere ist, so könnte das Aufteten solcher Schlacken, eine entsprechende Zusammensetzung derselben und ausreichenden Luftzutritt vorausgesetzt, bei langsamer Abkühlung eher als bei zu raschem Erkalten zu beobachten sein. Jedenfalls scheint der Oxydationsprozeß auch bei Temperaturen, die weit unterhalb des Erstarrungspunktes der Schlacken liegen, noch verhältnismäßig rasch zu verlaufen. Da, wie bereits erwähnt, auch die ursprüngliche Zusammensetzung der Schlacken für den Verlauf der Oxydation von Einfluß sein dürfte, so werden wahrscheinlich Schlacken mit sehr geringem Mangangehalt, die aber größere Mengen von Eisenoxydul und sonstigen oxydablen Substanzen enthalten, die für die Entstehung der roten Lösungen erforderliche Umwandlung schwieriger bzw. seltener erfahren, als Schlacken mit höherem Mangangehalt und geringem Gehalt an Eisenoxydul usw. Diese Verhältnisse sowie auch der erwähnte mögliche Einfluß des vorhandenen freien Kalks auf den Oxydationsverlauf müßten erst durch weitere Untersuchungen klargelegt werden.[1]) Das anscheinend seltene Auftreten solcher Schlacken dürfte jedenfalls durch ein unter besonderen Verhältnissen stattfindendes Zusammentreffen der angedeuteten, für ihre Bildung günstigen Momente hervorgerufen werden.

Prag, im April 1915.

---

[1]) Der freie Kalk könnte den Oxydationsvorgang sowohl hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit als auch des Oxydationsgrades (höheren Gehaltes an „disponiblem" Sauerstoff infolge der Bildung von Calciummanganit) beeinflussen. Die Oxydation des MnO könnte aber ohne Mitwirkung des freien Kalkes auch erfolgen, da Manganoxydul beim Erhitzen an der Luft bekanntlich in Mn_3O_4, d. i. $2MnO, (MnO_2)$, übergehen kann. Die Oxydationsstufe wird hinsichtlich der Temperatur nach unten von der Oxydationsgeschwindigkeit, nach oben von der relativen Beständigkeit des gebildeten Manganoxydes oder Manganits bei steigender Temperatur abhängig sein.

Berichtigung.

Bd. 90, S. 314, Z. 5 v. o. lies: Semicarbazon statt Semicarbazid.

JOURNAL
für
PRAKTISCHE
CHEMIE

herausgegeben
von
OTTO LINNÉ ERDMANN

BAND 200

LEIPZIG 1916
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH